COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

154720-59

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX CENT QUARANTE HUITIÈME.

DEUXIÈME PARTIE : AVRIL-JUIN 1959.

TABLES SEMESTRIELLES.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1959



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 1er AVRIL 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE

HYDRAULIQUE. — *Étranglement rationnel pour chambres d'équilibre déversantes.* Note de MM. **Léopold Escande** et **Henri Godines.**

Abaques donnant, pour une surpression déterminée, l'étranglement le plus efficace, ainsi que le débit maximum déversant et le volume total déversé.

Dans un travail antérieur (1), l'un de nous a étudié, pour une cheminée déversante dont le seuil, de longueur pratiquement infinie, est à la cote $A = aZ_*$ au-dessus du niveau statique, la surpression y supportée par le canal d'amenée, du fait de l'oscillation en masse engendrée par une fermeture instantanée du débit Q_0.

Cette étude a montré que la courbe C'_4 d'équation

$$(1) \quad a + p_0 - r_0 \frac{r_0}{2(p_0+r_0)^2}\left[1 - 2(p_0+r_0)a + [2(p_0+r_0) - 1]e^{-2(p_0+r_0)(p_0+a)}\right] = 0$$

partage le premier quadrant du plan de coordonnées p_0, r_0, en deux régions : au-dessus de C'_4 le maximum de y correspond à l'instant initial et a pour valeur $r_0 - p_0$, tandis qu'au-dessous de C'_4, le maximum de y intervient à l'instant t_a où le plan d'eau atteint le seuil déversant ($z = a$) et a pour valeur

$$(2) \qquad y_a = a + r_0 v_a^2,$$

avec

$$(3) \qquad v_a^2 = \frac{1}{2(p_0+r_0)^2}\left[1 - 2(p_0+r_0)a + [2(p_0+r_0)r_0 - 1]e^{-2(p_0+r_0)(p_0+a)}\right].$$

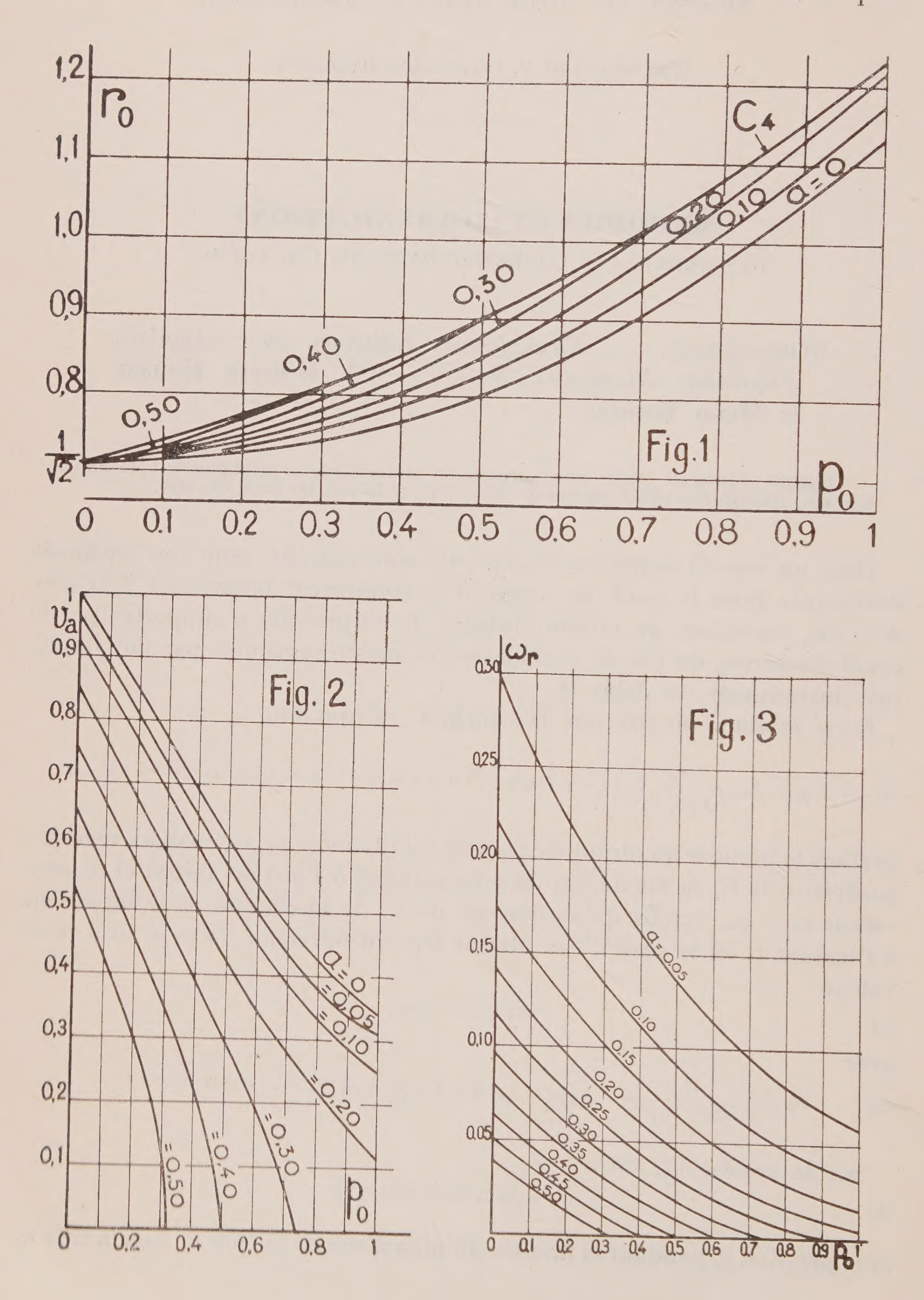
Sur la courbe C'_4, on a

$$(4) \qquad r_0 - p_0 = y_a = a + r_0 v_a^2$$

et la pression y, pendant la montée du plan d'eau de la cote $-p_0$ à la cote a,

est aussi bien équilibrée que possible puisqu'elle prend la même valeur au début et à la fin, sans dépasser celle-ci dans l'intervalle.

Pour cette raison, nous appellerons désormais « étranglement rationnel » de la cheminée déversante considérée, celui dont la valeur est donnée pour



un p_0 déterminé, par la relation (4), c'est-à-dire celui qui est fourni par le point d'abscisse p_0 sur la courbe C'_4.

En fait, il y a autant de courbes C'_4 que de valeurs de a : et nous avons tracé sur la figure 1, l'abaque donnant, en fonction de p_0 l'étranglement rationnel, pour des valeurs constantes successives de a.

Sur cette même figure, nous avons tracé la courbe C_4 qui donne la montée maximum z_m pour une cheminée non déversante, qu'on peut considérer comme le cas limite d'une cheminée déversante de débit nul ($a = z_m$) : sur cette courbe, on a $r_0 - p_0 = z_m$ et l'on retrouve donc l'étranglement optimum classique pour cheminée non déversante.

De cet abaque de la figure 1, nous avons déduit celui de la figure 2 donnant v_a en fonction de p_0 et a pour l'étranglement rationnel r_0 correspondant : les valeurs de v_a se calculent immédiatement, pour les divers points (p_0, r_0) des diverses courbes C'_4, à partir de la relation (4) dans laquelle p_0, r_0, a sont connus.

L'abaque de la figure 3 donne, pour chaque étranglement rationnel, le volume déversé ω_r.

En effet, dans un travail antérieur [2], l'un de nous a montré que si l'on pose

$$\omega_r = \frac{\Omega d}{Q_0 T}, \tag{5}$$

on a

$$\omega_r = \frac{1}{4\pi(p_0 + r_0)} \operatorname{Log}_e \left[1 + \frac{p_0 + r_0}{a} v_a^2 \right]. \tag{6}$$

L'abaque de la figure 3 donne ω_r en fonction de p_0 et de a.

Remarque. — Dans la plupart des cas, le seuil déversant aura une longueur relativement restreinte. Comme l'a montré l'un de nous, on obtient une bonne approximation, dans ce cas, en appliquant les résultats obtenus dans l'hypothèse d'un seuil de longueur infinie en remplaçant a par $a + (h_a/2)$ en appelant $H_a = h_a Z_*$ la charge nécessaire pour le déversement du débit $Q_a = v_a Q_0$ qui débouche du canal d'amenée dans la cheminée d'équilibre à l'instant t_a où le plan d'eau atteint le seuil.

(1) L. Escande, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1733.

(2) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 338.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Lemnacées. Développement de l'embryon chez le* Lemna minor *L.* Note (*) de M. **René Souèges.**

L'embryon du *Lemna minor* ne se développe pas selon le type du *Sagittaria sagittæfolia*. Il se rattache à celui du *Muscari comosum* dont il se séparerait par le rôle histogénique des blastomères inférieurs du proembryon. Les Lemnacées compteraient ainsi au nombre des familles du voisinage des Liliacées.

Aucun des auteurs qui ont abordé l'histoire embryologique des Lemnacées n'a pu déterminer les lois selon lesquelles l'embryon s'édifie dans cette famille, c'est-à-dire établir le plan architectural selon lequel s'agencent les blastomères pour arriver à la construction des différentes parties du corps de l'embryon et de la plante. On sait cependant que les lois embryogéniques qui donnent la clé de la toute première organisation de l'individu sont seules capables de nous renseigner sur l'origine phylétique véritable de toutes les unités systématiques et sur la parenté des groupements qu'elles constituent.

On s'explique ainsi aisément que, dans l'ignorance à peu près complète des données embryogéniques, les auteurs n'aient pu jusqu'ici assigner, aux Lemnacées, la place qui leur convient parmi les plantes monocotylédonées. D'après Ph. Van Tieghem ([1]), cette famille « joignant à l'extrême simplicité de l'organisation florale, l'extrême dégradation de l'appareil végétatif, occupe une place à part dans la classe des Monocotylédones ». Deux courants d'opinion se sont aujourd'hui dégagés à ce sujet : les uns considèrent les Lemnacées comme une Apocarpée ou Hélobiale, les autres la rangent dans les Spadiciflores, à côté des Aracées.

Tout dernièrement, S. C. Maheshwari ([2]), dans les conclusions faisant suite à une étude sur le *Lemna paucicostata* Hegel., écrit que les Lemnacées sont beaucoup plus étroitement reliées aux Aracées qu'à l'une quelconque des familles des Hélobiales, comme l'aurait admis A. Lawalrée ([3]) à propos du *L. minor*, en se basant surtout sur le comportement de l'albumen.

Ce dernier savant, dans son remarquable Mémoire publié en 1952, a succinctement résumé l'état de nos connaissances sur l'embryogénie des Lemnacées, depuis les observations les plus anciennes, par exemple celles de F. Hegelmaier (1868) ([4]), auxquelles il nous faut joindre celles antérieures de W. Hofmeister (1861) ([5]). Mais ses recherches personnelles sur l'embryon particulièrement sont très incomplètes; il ne suit pas la marche de la segmentation au-delà du proembryon tétracellulaire, se contentant, pour les stades ultérieurs, de signaler la formation de formes à 16 et 32 cellules.

Les observations des auteurs qui l'ont précédé sont tout aussi succinctes. B. Jönsson (1880) ([6]) représente un proembryon à huit éléments disposés

en quatre étages de deux. O. W. Caldwell (1899) ([7]) donne deux figures analogues à celles qui se trouvent reproduites ici en 6 et 9, sans indiquer leur mode de construction. S. Rostowzew (1905) ([8]), d'après Lawalrée, remarque que, au-dessus d'une cellule suspensorielle, se constituent deux étages bicellulaires, d'où dérivent deux files de cellules. F. H. Blodgett (1923) ([9]), chez le *L. perpusilla* Torr., observe la formation, dès la fécondation, de stades jeunes comparables à ceux qui ont été décrits par Caldwell chez le *L. minor*; il représente un proembryon voisin du stade

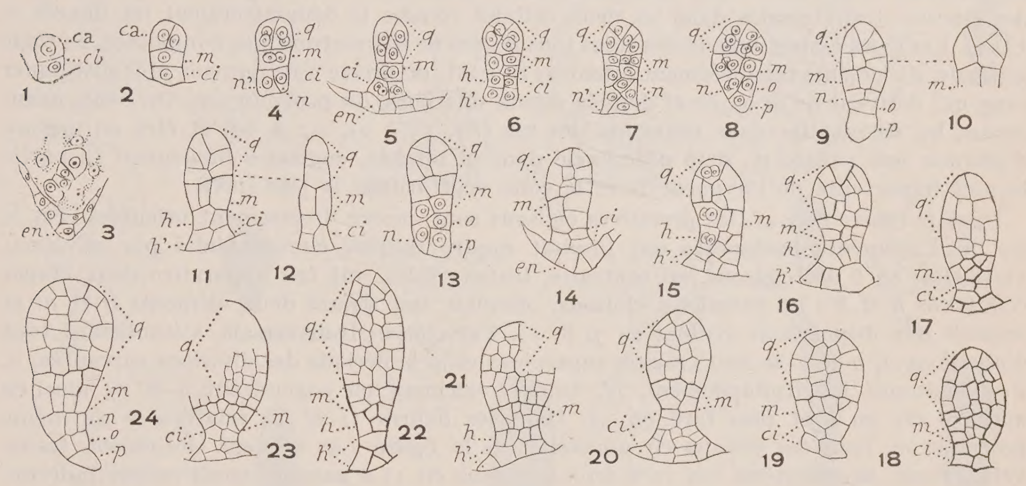


Fig. 1 à 24. — *Lemna minor* L. — Les premiers termes du développement du proembryon, *oo*, oospore; *en*, épiderme nucellaire (petasus); *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire; *m*, cellule-fille supérieure de *cb* ou groupe cellulaire qui en dérive; *ci*, cellule-fille inférieure de *cb*; *n* et *n'*, cellule-fille de *ci*; *h* et *h'*, les deux étages tirant origine de *ci*; *o* et *p*, cellules-filles de *n'*; quadrants ou cotylédon. En 9 et 10, deux coupes voisines d'un même proembryon; de même en 11 et 12. (G × 330.)

octocellulaire analogue à celui de notre figure 4. Enfin, S. C. Maheshwari, en 1954 ([10]), examine le *Wolffia arhiza* Wimm., dont il décrit un proembryon hexacellulaire à trois étages bicellulaires, et, plus tard en 1956, au sujet du *L. paucicostata* Hegel., il donne une parfaite démonstration du mode de construction des formes jusqu'au stade 12-14 cellulaire.

On voit ainsi combien restent incomplètes toutes ces recherches. En reprenant l'étude du *L. minor*, je me suis efforcé de combler les lacunes qu'elles comportent, de suivre le plus rigoureusement possible la marche de la segmentation jusqu'à différenciation des parties constitutives de l'embryon tel qu'il se présente dans la graine au terme de la séminogenèse.

Une tétrade de la catégorie A_2 a seule été rencontrée. Lawalrée a observé une tétrade reproduite ici en 3, qui, à mon avis, serait une fausse tétrade linéaire, comportant, au sommet, la cellule apicale *ca*, indivise, à la base, la cellule inférieure, *ci*, également indivise et, entre les deux, deux éléments, produits par division de la cellule intermédiaire *m*.

En 4, le proembryon est octocellulaire; il comporte quatre quadrants formés par segmentation des deux cellules supérieures juxtaposées de la tétrade, et deux paires cellulaires résultant de la division longitudinale des deux éléments *m* et *ci*. Les quadrants ne sont pas,

généralement, régulièrement disposés autour de l'axe dans un plan horizontal; dans les figures 5, 6 et 7, ils apparaissent séparés par des cloisons plus ou moins inclinées. Ils donnent naissance au cotylédon. Leur destinée étant ainsi dès maintenant fixée, il y a peu d'intérêt à suivre rigoureusement leurs processus de division; à partir de la figure 8, on peut se faire une idée des variations qu'offrent ces processus aux premiers termes de la construction du cotylédon.

Au niveau de *m* (*fig.* 4, 5) les deux cellules juxtaposées peuvent se partager : tantôt par des cloisons uniquement verticales donnant naissance à une simple assise cellulaire (*fig.* 8, 9, 10, 11, 12, 15, 19) dans laquelle se produisent plus tard des divisions transversales ou obliques (*fig.* 16, 17); tantôt par des parois, verticale dans l'une des deux cellules, transversale dans l'autre (*fig.* 6) faisant encore apparaître deux assises; tantôt enfin par des cloisons transversales dans les deux cellules comme le démontreraient les figures 7, 13, 14. Les deux assises engendrées dans tous les cas ne se montrent pas composées, en règle générale, d'éléments régulièrement orientés; très tôt, on arrive à ne pouvoir plus distinguer ceux qui dérivent de *m* ou de *ci* dans la région inférieure du proembryon. On peut, néanmoins, les reconnaître dans beaucoup des cas (*fig.* 17 à 21, 27 à 29) et être en mesure d'affirmer que l'étage *m*, déjà différencié dans la tétrade, engendre finalement la partie la plus importante de l'hypocotyle et le cône végétatif de la tige (*pvt*).

Dans le blastomère *ci*, les premières cloisons sont encore diversement orientées. En 5, les deux éléments juxtaposés ont produit quatre cellules circumaxiales par divisions verticales; en 6 des cloisons, au contraire, transversales, ont fait apparaître deux étages cellulaires *h* et *h'*; les premières cloisons, obliques, ont séparé deux éléments *n* et *n'* et conduit aux dispositions visibles en 7, 8, 13. Par cloison transversale, s'établissant tout d'abord en *ci*, *n* et *n'* se sont trouvés superposés et, à la période des divisions suivantes, *n*, s'est cloisonné longitudinalement, *n'*, transversalement en engendrant *o* et *p*; ainsi en aurait-il été en 9 et plus tard en 24. Dans les figures 11 et 12 relatives à un même proembryon, trois des cellules circumaxiales de la figure 5 se seraient cloisonnées transversalement, la quatrième (en 12 à droite, comme en 14 à gauche) serait encore indivise.

Il est difficile de suivre plus tard la segmentation; les deux étages *h* et *h'* restent confondus dans beaucoup de cas (*fig.* 19, 29, 22, 26, 30, 37); dans d'autres cependant (*fig.* 15, 16, 18, 21, 27 à 29), ils se montrent distincts et permettent de se rendre compte de leurs destinées : *h*, engendrant la partie inférieure de l'hypocotyle, ne jouerait aucun rôle dans la construction de la radicule et serait tout à fait comparable à la coléorhize du *Poa annua* L. ([1]); *h'*, rappelant l'hypoblaste de cette même plante, se comporte ici comme un véritable suspenseur, bientôt entouré et résorbé par les cellules voisines de l'albumen. En 32, 35, 41, 43, 45, on remarque aisément les signes de cette résorption.

En 43, on peut assister à la naissance des deux premières feuilles au point végétatif de la tige et, à l'opposé, à l'apparition du rudiment de la radicule; en 44, celui-ci se présente de face. D'après W. Hofmeister (*pl.* II, *fig.* 25 *b*) et O. W. Caldwell (*fig.* 3 et 5), la coiffe se développe par segmentations périclines du dermatogène de la radicule.

On rencontre, chez le *Lemna minor*, un grand nombre de formes aberrantes, tératologiques ou de souffrance; certaines sont larges et trapues (*fig.* 25), d'autres longues et étroites, asymétriques parfois (*fig.* 22, 38); leur taille n'est pas parfois proportionnée au nombre des cellules composantes; celles-ci sont dans beaucoup de cas hypertrophiées, avec contenu fortement rétracté. Les anomalies les plus frappantes se produisent dans la région inférieure du corps dérivée de *ci* : *n* et *n'*, peuvent être indistincts (*fig.* 22, 37) et peu développés (*fig.* 14, 19, 20 à 23); *n'* peut parfois s'atrophier complètement ou, au contraire, engendrer des suspenseurs de taille et de forme fort variables, parfois très élargis du bas (*fig.* 20, 21) parfois, par contre, renflés à la mode d'une toupie (*fig.* 34) ou d'une grosse sphère (*fig.* 37, 38).

Étant données ces variations, on comprend que A. Lawalrée ait pu émettre l'opinion que, à aucun stade, il n'y a un suspenseur chez le *L. minor*, et que S. C. Maheshwari (1956, p. 54) ait pu écrire qu'il n'y a ni radicule ni racine durant la vie intraséminale de l'embryon comme l'ont déjà remarqué Rostowzew (1905) et Lawalrée (1952). D'après Ph. Van Tieghem (1891, p. 1489), la coiffe chez les Lemnacées, n'est pas comparable à celle des plantes ordinaires.

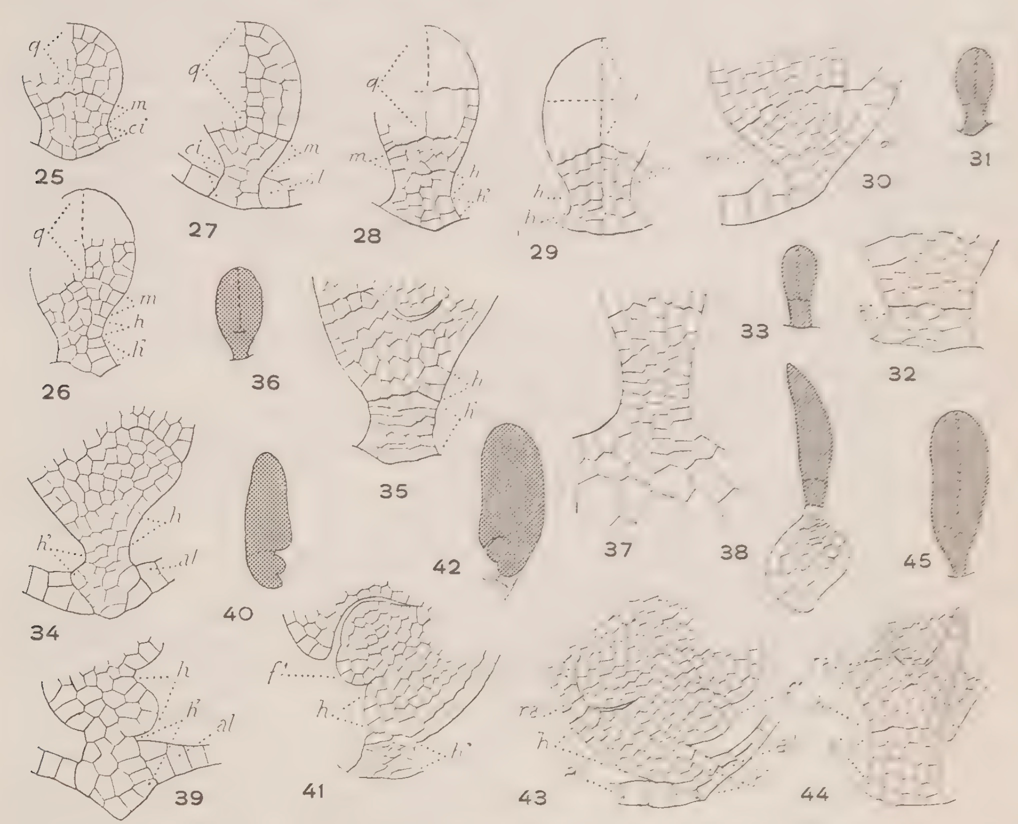


Fig. 25 à 45. — *Lemna minor* L. — Les derniers termes du développement de l'embryon. *q*, quadrants ou cotylédon; *al*, albumen; *m*, partie hypocotylée et cône végétatif de la tige; *h*, coléorhize; *h'*, hypoblaste ou suspenseur; *ra*, radicule; f^1, première feuille. En 31, aspect du proembryon d'où est tiré le détail de la figure 30; de même pour 33 et 32, 36 et 35, 38 et 37, 40 et 39, 42 et 41, 45 et 44. (G × 330; 80 pour 31, 33, 36, 38, 40, 42, 45.)

En définitive, cette étude permet d'établir de manière formelle : 1° que l'embryon du *L. minor* se développe selon des lois qui s'écartent foncièrement de celles qui définissent le type embryonomique du *Sagittaria sagittæfolia* [13], que les Lemnacées, par conséquent, ne peuvent être rangées dans l'alliance des Hélobiales; 2° que c'est à l'archétype du *Muscari comosum* [13] que cet embryon doit être rapporté puisqu'il offre même tétrade en A_2 et mêmes destinées des deux cellules apicale et basale.

Mais des différences doivent être relevées. Elles résident dans l'origine des parties à l'extrémité radiculaire, tout particulièrement dans les destinées des blastomères *m* et *n*. Toutes précisions, à cet égard, ne peuvent être

apportées par l'embryogénie proprement dite, l'embryon dans la graine restant trop rudimentaire.

D'autre part, les rapports avec les Aracées ne peuvent être envisagés ni discutés pour le moment, des détails suffisamment précis sur l'embryogénie des plantes de cette famille n'étant pas encore connus, comme le reconnaît D. A. Johansen ([14]) (p. 249).

En attendant, on ne peut séparer les Lemnacées de ces plantes qui, par leurs caractères embryogéniques bien déterminés, ont déjà trouvé place au voisinage de la grande famille des Liliacées et peuvent en être séparées, à divers titres, par des variations dans le rôle histogénique des blastomères inférieurs du proembryon. Il est nécessaire d'ajouter, avec Caldwell, pour bien juger de ces variations, que les Lemnacées paraissent descendre de formes terrestres qui n'auraient pas réussi à adapter à la vie aquatique les processus que met en jeu le développement de la graine.

(*) Séance du 23 mars 1959.

(1) Ph. Van Tieghem, *Traité de botanique*, 22, 1891, p. 1489 et 1490.

(2) S. C. Maheshwari, *Phytomorphology*, 6, 1956, p. 51-55.

(3) A. Lawalrée, *La cellule*, 54, 1952, p. 305-326.

(4) F. Hegelmaier, *Die Lemnaceen*, Leipzig, 1868.

(5) W. Hofmeister, *Abh. Kön. Sachs. Ges. Wiss.*, 7, 1861, p. 629-760.

(6) B. Jönsson, *Lunds Univ. Arsskr.*, 16, 1880.

(7) O. W. Caldwell, *Bot. Gazette*, 27, 1899, p. 37.

(8) S. Rostowzew, *Ann. Inst. Agron. Moscou*, 11, 1905, p. 222.

(9) F. H. Blodgett, *Amer. J. Bot.*, 10, 1923, p. 336.

(10) S. C. Maheshwari, *Phytomorphology*, 4, 1954, p. 355-365.

(11) R. Souèges, *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 860.

(12) R. Souèges, *Embryogénie et Classification*, 4e fasc., p. 11, Hermann, Paris, 1951.

(13) R. Souèges, *Embryogénie et Classification*, 3e fasc., p. 11, Hermann, Paris, 1948.

(14) D. A. Johansen, *Plant embryology*, 1950, p. 249.

PHYSIQUE COSMIQUE. — *Sur la présence de l'oxydrile et du sodium dans la haute atmosphère.* Note de M. **Alexandre Dauvillier.**

L'auteur suggère que ces corps résultent de la capture d'hydrogène et de sodium atomiques dans le gaz interplanétaire, par le mouvement orbital de la Terre.

Dans de précédentes Notes ([1]) nous avons admis la formation aurorale d'un aérosol de nitrite d'ammonium dans l'atmosphère de Vénus et dans l'ionosphère terrestre. Mais nous mettions en doute la présence de vapeur d'eau d'origine terrestre à une aussi haute altitude et avons suggéré que l'hydrogène était capturé dans le gaz interplanétaire par le mouvement orbital de la Terre. La vapeur d'eau n'a pu, en effet, être décelée dans la haute atmosphère de Vénus.

Nous allons justifier numériquement cette conception.

1. O. Struve a montré que le milieu gazeux interstellaire était surtout dû aux émissions des étoiles de la série principale et il en a estimé la production annuelle dans la Galaxie à deux masses solaires. Ce milieu offre, en effet, la même nature spectrale que la chromosphère et les protubérances solaires. Il accuse le même rapport atomique $103\ \mathrm{Na}/8.10^{6}\ \mathrm{H}$ par mètre cube, que l'abondance cosmique de ces éléments, soit une densité de 10^{-23} g/ml. C'est, après l'hydrogène, le sodium qui est spectroscopiquement, le plus abondant. Le gaz interplanétaire issu du Soleil doit donc offrir cette composition. Le système solaire ne traverse actuellement, ni nébuleuse gazeuse, ni nuage de poussière cosmique, dont la composition isotopique serait différente.

En estimant à 2.10^{11} masses solaires celle de la Galaxie, il en résulterait, pour le Soleil, une perte de masse de l'ordre de 2.10^{22} g/an, correspondant à un travail de 4.10^{37} ergs, effectué contre la gravité, par la pression de la radiation photosphérique. Cette émission, d'une vitesse moyenne de 50 km/s, constitue le « vent » chromosphérique, orienté par la rotation différentielle, signalé par Mme d'Azambuja ([2]) et invoqué par Biermann ([3]) dans sa théorie de la répulsion des queues cométaires. La pression de la radiation et la gravité variant selon la même loi en fonction de la distance, les gaz peuvent être expulsés du Soleil avec des vitesses très inférieures à la vitesse critique d'évasion (618 km/s), la poussée statistique demeurant continue.

Si le Soleil émet ainsi en moyenne $10^{-8}\ \mathrm{g.cm^{-2}.s^{-1}}$, la densité de ce flux radial d'hydrogène au niveau de la chromosphère serait de 10^{9} H/ml, valeur en accord avec la densité électronique chromosphérique ($10^{9}\ \mathrm{H^{+}/ml}$) et la densité observée dans les protubérances. Au niveau de la Terre, elle sera 216^{2} fois plus faible, soit de 2.10^{4} H/ml ou $3{,}7.10^{-20}$ g/ml. Cette valeur s'accorde avec l'effet Storey (10^{3} e/ml) si l'ionisation atteint 1/20. Aux

confins du système solaire (46 U. A.), nous retrouvons la densité : 8 H/ml observée dans l'espace interstellaire. Celle-ci s'abaisse, loin des étoiles, à 1 H/ml, comme le montre l'émission radioélectrique sur 21 cm. Ce gaz est capturé par les étoiles géantes et son abondance est le résultat d'un équilibre.

2. La vitesse de capture par un corps céleste de masse M et de rayon R, se déplaçant avec la vitesse relative v dans un gaz de densité ρ, a été estimée par Eddington ([4]) :

$$\frac{dM}{dt} \quad 2\pi GMR\frac{\rho}{v}.$$

La Terre, animée de la vitesse orbitale de 30 km/s, récolterait ainsi annuellement $5{,}7.10^{11}$ g d'hydrogène et $1{,}7.10^{8}$ g de sodium atomiques. Ces gaz ne seront pas en équilibre dynamique et ne s'échapperont pas totalement de l'exosphère, car ils seront amenés par la turbulence ionosphérique, au niveau où ils sont chimiquement fixés par O, O_2, O_3, OH, NO. La présence d'une couche d'hydrogène atomique entre 75 et 120 km d'altitude, a été démontrée par les remarquables observations de Kupperian, Byram, Chubb et Friedman ([5]).

On estimait que l'hydrogène atomique nécessaire pour l'excitation des bandes de rotation-vibration de OH sur O_3 (et O_2), résultait de la photolyse de la vapeur d'eau terrestre, la tension de vapeur à — 80° C étant encore de 1 barye; mais cet hydrogène peut, on le voit, être emprunté au gaz interplanétaire. On conçoit ainsi comment l'intensité des bandes de OH est indépendante de l'activité solaire. Il serait aussi responsable de la formation du nitrite d'ammonium.

3. Le sodium atmosphérique a été découvert par R. Bernard à Tromsö en 1937 et attribué par lui aux embruns marins ([6]). D'autre part, Cabannes, Dufay et Gauzit ([7]) l'ont attribué aux poussières cosmiques. Les météores parviennent, en effet, selon leur vitesse initiale, jusqu'aux altitudes de 66 et 53 km et les météorites renferment statistiquement, $1{,}7.10^{-3}$ Na. Mais la masse de la poussière cosmique reçue annuellement par la Terre est fort mal connue et varie, selon les estimations, entre 2.10^{9} et 10^{13} g, soit entre 10^{6} et 10^{10} g Na. La récolte de cette poussière sera bientôt effectuée dans l'atoll de Maupihaa, à l'abri de toute pollution industrielle, volcanique et minérale, à l'exclusion du calcaire corallien.

Mais le sodium atmosphérique ne suit pas les averses d'étoiles filantes et il serait dissimulé dans le réseau cristallin des silicates constituant les météorites pierreuses. Au contraire, le sodium capturé comme gaz interplanétaire, est éminemment propre à manifester la résonance atomique.

La couche de sodium de la haute atmosphère, bien que très variable, est estimée, en moyenne, à 10^{10} atomes/cm^2, soit 2 t pour toute la Terre. Avec le taux de capture estimé ci-dessus, elle serait entièrement renouvelée en 4 jours. Ainsi conçoit-on les rapides variations qu'on observe,

d'un jour au suivant, dans l'intensité du doublet Na D. Si le sodium est très inégalement distribué au niveau de l'orbite terrestre, le taux de capture sera variable, ce qui rendrait compte de la présence de nuages de sodium extra-terrestres, tels que celui observé par Elvey, Swings et Linke en 1939. Rappelons que lors de l'éclipse du 25 février 1952, Colacevich a signalé la présence autour du Soleil, d'un vaste nuage de Ca^+.

Le calcium et le lithium atmosphériques semblent susceptibles de la même interprétation. Nombre d'éléments présents dans la haute atmosphère ne seraient pas d'origine terrestre.

(1) A. DAUVILLIER, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1257; 248, 1959, p. 1265.

(2) Mme d'AZAMBUJA, *Astr.*, 50, 1936, p. 505-508.

(3) L. BIERMANN, *Z. Astroph.*, 29, 1951, p. 274.

(4) Sir A. EDDINGTON, *The Internal Constitution of the Stars*, Cambridge University Press, 1926.

(5) J. E. KUPPERIAN, E. BYRAM, T. A. CHUBB et H. FRIEDMAN, *Ap. J.*, 124, 1956, p. 480.

(6) R. BERNARD, *Astr. J.*, 89, 1939, p. 133.

(7) J. CABANNES, J. DUFAY et J. GAUZIT, *Astr. J.*, 88, 1938, p. 164.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Application de la réaction de Ritter à quelques α-phénylcarbinols.* Note (*) de MM. **Max Mousseron**, **Henri Christol** et **André Laurent**.

Contrairement aux alcools cyclaniques extranucléaires qui, soumis à la réaction de Ritter, conduisent, par transposition, à une amine en position tertiaire, les alcoylphénylcarbinols donnent l'amine correspondante. C'est le cas, en particulier, des phénylcyclohexyl-, phénylcyclopentyl- et phénylisopropylcarbinols.

Pour opérer sur des alcools possédant un groupe phényle, nous avons modifié la technique opératoire utilisée déjà pour la réaction de Ritter [1]. A un mélange de 0,1 mole d'alcool et 0,1 mole de benzonitrile, on ajoute goutte à goutte, en agitant, 10 cm³ d'acide sulfurique concentré. Pendant l'addition, la température est maintenue entre 20 et 30°; on chauffe ensuite le mélange réactionnel 1 h à 60-70° tout en poursuivant l'agitation. Le produit visqueux obtenu est versé dans 200 cm³ d'eau glacée et abandonné ainsi 10 h. Le solide formé est traité par une solution de carbonate de potassium à 10 %, lavé à l'eau, essoré puis séché.

A partir d'un alcool, on obtient ainsi, en une seule étape, le dérivé benzoylé (D. B.) de l'amine.

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{R}\diagdown \\ \quad\text{C—OH} \\ \text{R}'\diagup \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{R}\diagdown \\ \quad\text{C—NH—CO—}C_6H_5 \\ \text{R}'\diagup \end{array}$$

(I) (II)

De cette façon, le cyclohexanol [I, R—R′ = $(CH_2)_5$] donne le D. B. de l'aminocyclohexane [II, R—R′ = $(CH_2)_5$] F 149° (benzène-éther de pétrole) (trouvé %, N 7,09). Littérature F 149° [1b] avec un rendement de 78 %), le cyclopentanol [I, R—R′ = $(CH_2)_4$] conduit au D. B. de l'aminocyclopentane [II, R—R′ = $(CH_2)_4$] F 158-159° (benzène-éther de pétrole). Littérature F 158-159° [1b] (Rdt 25 %) et le méthyl-1 cyclohexanol permet d'obtenir le D. B. du méthyl-1 amino-1 cyclohexane F 100-101° (alcool aq.). Littérature F 100-101° [1b] (Rdt 75 %).

Nous avons alors appliqué cette technique à des alcools secondaires possédant en α un groupe phényle, mais n'étant pas susceptibles de donner de transposition par suite de l'impossibilité de formation d'un carbonium tertiaire. Les résultats sont portés dans le tableau suivant :

Obtention de dérivés benzoylés : $C_6H_5CHOHR \rightarrow \begin{array}{c} R \\ C_6H_5 \end{array}\!\!\rangle CHNHCOC_6H_5$

R.	Rdt (%).	F (°C).	Trouvé % N.	Référence.
CH_3	100	120-122	6,08	125° [2]
C_2H_5	65	115	5,85	115-116° [3]
C_6H_5	80	173	5,01	172° [3]
$CH_2—C_6H_5$	66	177-178	4,58	177-178° [4]

Par contre, lorsqu'on part d'un alcool alicyclique extranucléaire tel que le méthylcyclohexylcarbinol (III), on a montré que la réaction de Ritter se produit avec transposition et conduit à l'éthyl-1 amino-1 cyclohexane (I). Nous avons répété cette réaction en utilisant la nouvelle technique exposée plus haut pour vérifier que les conditions opératoires n'avaient pas d'influence sur le comportement de la réaction. En fait, on observe toujours la même transposition puisqu'on isole le dérivé benzoylé (IV) avec un rendement de 25 %, F 102-103° (benzène-éther de pétrole). Littérature F 103-104° [1b].

C_6H_{11}—CH OH—CH_3 (III) → C_6H_{10}(CH_2—CH_3)(NH—CO—C_6H_5) (IV)

Nous avons alors envisagé d'étudier des α-phénylcarbinols susceptibles de conduire à des transpositions du même type. C'est le cas, par exemple, de l'isopropylphénylcarbinol (V) $É_{15}$ 110° qui ne donne qu'un seul D. B. : celui du phényl-1 méthyl-2 amino-1 propane (VI) (Rdt 98 %) F 140° (alcool aq.) (trouvé %, N 5,63). L'absence de toute transposition a été démontrée par la synthèse du dérivé benzoylé (VI) par la voie classique : oxydation sulfochromique de l'alcool (V) en phénylisopropylcétone (VII) $É_{15}$ 102°; λ_{max}^{alc} 242 et 275 mμ, log ε 4,115 et 3,09; DNP F 155-156° (benzène-alcool) (trouvé %, N 17,1) et réaction de Leuckart au formamide pour passer à l'amine correspondante (VIII) $É_{15}$ 103° (Rdt 66 %) D. B. (VI) F 141° (alcool aq.). Nous avons enfin préparé le composé qui aurait pris

C_6H_5—CO—CH(CH_3)$_2$ (VII) → C_6H_5—CH(NH$_2$)—CH(CH_3)$_2$ (VIII); C_6H_5—CH_2—C(OH)(CH_3)$_2$ (IX)

C_6H_5—CH OH—CH(CH_3)$_2$ (V) → C_6H_5—CH(NH—CO—C_6H_5)—CH(CH_3)$_2$ (VI); C_6H_5—CH_2—C(CH_3)$_2$—NH—CO—C_6H_5 (X)

(V) ↑ (VII); (VIII) ↓ (VI); (IX) ↓ (X)

naissance si la transposition avait eu lieu. En effet, la réaction de Ritter sur le benzyldiméthylcarbinol (IX) ($É_{0,5}$ 69°), donne le D. B. (X) avec un rendement excellent de 95 %, F 113° (alcool aq.) (trouvé %, N 5,59). Littérature F 112,5-113° [5].

Nous pouvons donner encore deux autres exemples qui illustrent l'absence de transposition au cours de la réaction de Ritter sur des α-phénylcarbinols. Le phénylcyclopentylcarbinol (XI, $n = 1$) a été obtenu par réaction de Grignard entre le benzaldéhyde et le bromure de cyclopentyl-magnésium, $É_{18}$ 150°. Par action du benzonitrile en milieu sulfurique, on isole, avec

un rendement quantitatif, le D. B. de substitution (XII, $n = 1$) F 165° (alcool) (trouvé %, N [illegible]). En effet, le D. B. résultant d'une transposition a été difficilement obtenu (Rdt 10 %) par réaction de Ritter sur le benzyl-1 cyclopentanol (XV, $n = 1$) F 123° (alcool aq.) (trouvé %, N 5,11). Littérature F [illegible] ([illegible]). De plus, la phénylcyclopentylcétone (XIII, $n = 1$) $\acute{E}_{[illegible]}$ [illegible], λ_{max} 241, (274), 279 et (312) mμ, log ε 4,105, (3,04), 3,06 et (2,17); DNP F [illegible] (alcool), Littérature F 143-144° ([illegible]), donne, par réaction de Leuckart, l'amine correspondante (XIV, $n = 1$) $\acute{E}_{17}$ 141° (Rdt 20 %) dont le D. B. (XII, $n = 1$) F 164° est identique à celui qu'on a précédemment obtenu.

$(CH_2)_n$ — COC_6H_5 (XIII) → $(CH_2)_n$ — $CH(C_6H_5)NH_2$ (XIV) $(CH_2)_n$ — $C(CH_2C_6H_5)OH$ (XV)

$(CH_2)_n$ — $CHOHC_6H_5$ (XI) → $(CH_2)_n$ — $CH(C_6H_5)NHCOC_6H_5$ (XII)   ↓ $(CH_2)_n$ — $C(CH_2C_6H_5)NHCOC_6H_5$ (XVI)

La même étude a été réalisée sur le phénylcyclohexylcarbinol (XI, $n = 2$) $\acute{E}_{[illegible]}$ [illegible], qui donne un seul D. B. (XII, $n = 2$) F 211° (benzène-alcool) (trouvé %, N 4,80) (Rdt 90 %). Ce dérivé benzoylé est encore obtenu à partir de la phénylcyclohexylcétone (XIII, $n = 2$) F 58° (éther de pétrole), λ_{max} 242,5, (272), 277 et (315) mμ, log ε 4,155, (3,085), 3,10 et (2,08); DNP F 202° (benzène). Littérature F 201-202° ([illegible]). La réaction de Leuckart fournit 25 % d'amine (XIV, $n = 2$) $\acute{E}_{15}$ 160°, D. B. F 211°. D'ailleurs, une transposition aurait conduit obligatoirement au D. B. (XVI, $n = 2$) qu'il a été possible de préparer par réaction de Ritter sur le benzyl-1 cyclohexanol (XV, $n = 2$) $\acute{E}_{[illegible]}$ 105°. Avec un rendement de 66 %, on isole le D. B. du benzyl-1 amino-1 cyclohexane (XVI, $n = 2$) F 103° (alcool aq.) (trouvé %, N 4,97). Littérature F 101,5-102° ([5]).

Il apparaît donc que la réaction de Ritter sur les α-phénylcarbinols procède sans transposition. Ce fait est dû à la présence du groupe phényle qui stabilise fortement l'ion carbonium secondaire initialement formé, interdisant ainsi toute migration prototropique et le passage à un carbonium tertiaire.

(*) Séance du [illegible] mars [illegible].

([illegible]) a. R. Jacquier et H. Christol, Bull. Soc. Chim., [illegible], p. 556; b. R. Jacquier et H. Christol, Bull. Soc. Chim., [illegible], p. [illegible] et 600.

([illegible]) [illegible] et [illegible], Ber., 38, 1905, p. 801.

([illegible]) M. Busch et L. [illegible], J. prakt. Chem., (2), 77, 1907, p. 1.

([illegible]) R. Leuckart et H. Janssen, Ber., 22, 1889, p. 1409.

([illegible]) N. Kornblum et D. C. Iffland, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1949, p. 2138.

([illegible]) S. F. [illegible] et E. E. [illegible], J. Amer. Chem. Soc., 74, 1952, p. 521.

M. le Secrétaire perpétuel dépose sur le Bureau de l'Académie une brochure intitulée : *The presentation of the first atoms for peace award to Niels Henrik David Bohr, October 24, 1957.*

M. Paul Fallot présente, de la part du Service géologique du Maroc dont il était le Conseiller, cinq fascicules des *Notes et Mémoires* de ce Service : nº 129, *Les Arthrodires du Dévonien supérieur du Tafilalet* (*Sud marocain*), par Jean-Pierre Lehman; nº 130, *Étude géotechnique de la région de Casablanca* (*Géologie, matières premières minérales, sols*), par J. Delarue, Jacques Destombes et André Jeannette; nº 133, *Notes du Service géologique du Maroc*, tome 14; nº 134, *Lexique stratigraphique du Maroc*, par Georges Choubert et Anne Faure-Muret. *Introduction*, par Georges Choubert et Jean Marçais; nº 136, *Éléments d'hydraulique souterraine*, par Emmanuel de Gélis.

M. Louis Fage donne le compte rendu du Colloque international tenu à Liège les 24 et 25 février 1958 sous la présidence du Professeur Marcel Dubuisson, Recteur de l'Université, à l'occasion de la création du Centre belge d'Océanographie et de Recherches sous-marines. Il s'exprime en ces termes :

Cet Organisme est placé sous l'égide du Fonds National de la Recherche scientifique belge et a pour but de stimuler et coordonner en Belgique les recherches dans ce domaine.

A ce Colloque participaient, outre nos Collègues belges, des savants Allemands, Anglais, Danois, Hollandais, Italiens, Norvégiens et, parmi les Français, notre Confrère Maurice Fontaine, MM. Pierre Drach, Yves Le Grand, Jean-Marie Pérès, l'Ingénieur Pierre Willm et moi-même.

La brochure [1] que je remets à l'Académie et qui vient de paraître contient un *Avant-propos* du Professeur Marcel Dubuisson et le texte des Communications présentées. L'Océanographie physique et l'Océanographie biologique y ont chacune leur part.

Nous ne pouvons que souhaiter bonne chance à ce nouveau Centre Océanographique dont la création répond à la nécessité de la collaboration internationale dans ce domaine.

DÉSIGNATIONS.

Sont désignés pour représenter l'Académie :

M. Clément Bressou, au XVIe Congrès International Vétérinaire qui aura lieu à Madrid, du 21 au 27 mai 1959;

M. Maurice Fontaine, au 78e Congrès annuel de l'Association Française pour l'Avancement des Sciences, qui se tiendra à Angers, du 20 au 25 juillet 1959.

CORRESPONDANCE

MM. Arvid Hedvall et Hermann Staudinger, élus Correspondants pour la section des Académiciens libres et des applications de la science à l'industrie, adressent leurs remercîments à l'Académie.

L'Académie est informée du Colloque international organisé par l'Université de Liège, qui aura lieu les 4 et 5 mai 1959, en liaison avec les 12e Journées Internationales d'Étude des Eaux.

M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Ciba Foundation Symposium on Carcinogenesis : Mechanisms of Action.*

2° Göteborgs Kungl. Vetenskaps-och Vitterhets-Samhälle. *Reports of the Swedish Deep-Sea Expedition* 1947-1948. Editor, Hans Pettersson. Volume VIII : *Sediment Cores from the Mediterranean Sea and the Red Sea.* Fasc. II.

3° *Anales de la Academia Argentina de Geografia* (Buenos Aires). 1.

4° Diverses Publications de l'Agence Internationale de l'Énergie atomique (Vienne).

(1) Centre belge d'Océanographie et de Recherches sous-marines. Journées des 24 et 25 février 1958.

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur certains groupes résolubles.* Note de M. **Masahiko Saito**, présentée par M. Paul Montel.

1. Lemme. — *Supposons qu'un groupe de Lie résoluble simplement connexe G opère sur un tore transitivement et presque effectivement. Alors le plus grand idéal nilpotent de l'algèbre de Lie de G est commutatif.*

Théorème 1. — *Soit G, un groupe de Lie résoluble, simplement connexe. Pour que G contienne un sous-groupe commutatif discret uniforme, il faut et il suffit que les trois conditions suivantes soient satisfaites :*

1° *l'algèbre dérivée $\mathfrak{g}'$ de l'algèbre de Lie $\mathfrak{g}$ de G est commutatif;*

2° *il existe une sous-algèbre $\mathfrak{h}$ de $\mathfrak{g}$ telle que $\mathfrak{g}$ se décompose en produit semi-direct de $\mathfrak{h}$ et de $\mathfrak{g}'$;*

3° *la restriction à $\mathfrak{g}'$ de la représentation adjointe de G est compacte.*

S'il en est ainsi, il suit de là que :

(i) *le plus grand idéal nilpotent $\mathfrak{n}$ de $\mathfrak{g}$ est commutatif et $\mathfrak{n}$ se décompose en produit direct de $\mathfrak{g}'$ et du centre de $\mathfrak{g}$;*

(ii) *la série centrale décroissante de $\mathfrak{g}$ se termine avec $\mathfrak{g}'$, c'est-à-dire $[\mathfrak{g}, \mathfrak{g}'] = \mathfrak{g}'$. Donc $\mathfrak{g}'$ est de dimension paire.*

Supposons d'abord les trois conditions satisfaites. Soit H, le sous-groupe analytique de G correspondant à $\mathfrak{h}$, et Φ la représentation de H sur $\mathfrak{g}'$ qui se déduit de la représentation adjointe de G. Alors le noyau de Φ est uniforme dans H, de sorte qu'il existe une base $X_1, \ldots, X_s$ de $\mathfrak{h}$ telle que $\Phi(\exp X_i) = 1$ $(1 \leq i \leq s)$. En ajoutant une base $X_{s+1}, \ldots, X_n$ de $\mathfrak{g}'$, nous avons les éléments $\exp X_i$ $(1 \leq i \leq n)$ engendrant un sous-groupe commutatif discret uniforme dans G.

Supposons ensuite que G contienne un sous-groupe commutatif discret uniforme D. Désignons par $\mathbf{P}$ la restriction à $\mathfrak{n}$ de la représentation adjointe de G. On a $\mathbf{P}(N) = \{1\}$, puisque $\mathfrak{n}$ est commutatif d'après le lemme (N désigne le sous-groupe analytique de G correspondant à $\mathfrak{n}$). D'un autre côté, on a $\mathbf{P}(D) = \{1\}$, puisque D est commutatif et uniforme. Donc $\mathbf{P}(G)$ s'identifie à l'image de l'espace compact G/DN [1] par une application continue, de sorte que $\mathbf{P}(G)$ est aussi compact. De plus, $\mathfrak{g}'$ et le dernier terme $\mathfrak{g}^{\infty}$ de la série centrale décroissante de $\mathfrak{g}$ coïncident; car, G^{∞} désignant le sous-groupe analytique correspondant à $\mathfrak{g}^{\infty}$, DG^{∞}/G^{∞} est un sous-groupe commutatif uniforme dans le groupe nilpotent G/G^{∞}, de sorte que G/G^{∞} est lui-même commutatif. On obtient donc la décomposition de $\mathfrak{n}$ en produit direct de $\mathfrak{g}'$ et du centre de $\mathfrak{g}$. Ensuite, il existe un élément L de $\mathfrak{g}$ tel que $[L, \mathfrak{g}'] = \mathfrak{g}'$. Soit $\mathfrak{h}$, le centralisateur de L dans $\mathfrak{g}$. Alors $\mathfrak{h}$ est une sous-algèbre commutative de $\mathfrak{g}$, et $\mathfrak{g}$ se décompose en produit semi-direct de $\mathfrak{h}$ et de $\mathfrak{g}'$, ce qui démontre le théorème 1.

Pour un tel groupe, on peut prendre une base L_i $(1 \leq i \leq r)$ de $\mathfrak{h}$ et

une base A_j, $B_j (1 \leq j \leq t)$ de $\mathfrak{g}'$ telles que

$$[L_i, A_j] = a_{ij} B_j, \qquad [L_i, B_j] = - a_{ij} A_j,$$

où tous les a_{ij} sont entiers. Donc toutes les racines de $\mathfrak{g}$ sont purement imaginaires et les rapports des valeurs des racines pour chaque membre de cette base sont rationnels.

2. En combinant le théorème 1 et le résultat de J. Hano [2], on obtient :

Corollaire. — *Si un groupe de Lie résoluble simplement connexe* G *contient un sous-groupe commutatif discret uniforme*, G *admet une structure kählérienne invariante (à gauche ou à droite).*

Théorème 2. — *Supposons qu'un groupe de Lie résoluble, simplement connexe,* G *de dimension paire satisfasse aux trois conditions du théorème* 1. *Il existe alors un sous-groupe commutatif discret uniforme* D *dans* G *et une structure kählérienne invariante à droite sur* G *tels que la structure kählérienne induite sur le tore complexe* G/D *soit de type algébrique.*

Prenons d'abord la base de $\mathfrak{g}$ déjà mentionnée. Alors les éléments $\exp 2\pi L_i$ $(1 \leq i \leq r)$, $\exp A_j$, $\exp B_j$ $(1 \leq j \leq t)$ engendrent un sous-groupe D commutatif discret uniforme dans G. Puisque $D \cap H$ est central dans G, la variété G/D se décompose en produit direct de $H/D \cap H$ et de $G'/D \cap G'$ (G' désignant le sous-groupe analytique de G correspondant à $\mathfrak{g}'$). Pour définir une structure kählérienne invariante à droite sur G, prenons, par rapport à ladite base, la matrice unité comme matrice de la forme bilinéaire g qui définit la métrique kählérienne, comme matrice de la structure complexe J de $\mathfrak{g}$, la matrice

$$\left(\begin{array}{cc|cc}
\begin{matrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{matrix} & & \multicolumn{2}{c}{0} \\
\hline
 & 0 & \begin{matrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{matrix} & \\
 & & & \begin{matrix} \cdots \\ \cdots \end{matrix}
\end{array}\right).$$

Tout élément x de G s'écrit uniquement sous la forme suivante :

$$x = \exp X \exp C, \qquad X = \sum_{i=1}^{r} x_i L_i, \qquad C = \sum_{j=1}^{t} (u_j A_j + v_j B_j).$$

Prenons deux bases de l'espace tangent à G en x. La première est la translatée à droite de la base de $\mathfrak{g}$. Les fonctions définies autour de x seront considérées comme fonctions de n variables réelles définies autour du point $(x_1, \ldots, x_r, u_1, v_1, \ldots, u_t, v_t)$. Leurs différentiations partielles par rapport à chaque variable constituent la deuxième base. La matrice de

transition de ces deux bases sera

$$\begin{array}{l} r \left\{ \vphantom{\begin{matrix}1\\1\end{matrix}} \right. \\ 2l \left\{ \vphantom{\begin{matrix}1\\1\\1\\1\end{matrix}} \right. \end{array} \begin{pmatrix} 1 \cdot \cdot 1 & & \\ & \begin{matrix} \cos a_1 & -\sin a_1 \\ \sin a_1 & \cos a_1 \end{matrix} & \\ & & \begin{matrix} \cdots \\ \cdots \end{matrix} \end{pmatrix}$$

Les matrices de g et de J en x par rapport à la deuxième base sont donc les mêmes que celles en l'élément unité. Puisque la deuxième base s'adapte à la décomposition de G en produit de H et de G′, G se décompose comme variété kählérienne en produit direct de deux variétés kählériennes, H et G′. Par passage aux quotients, le tore kählérien G/D se décompose en produit direct de deux tores kählériens $H/D \cap H$ et $G'/D \cap G'$. On définit la forme bilinéaire E sur $H \times H$ par $E(x, y) = -g(JX, Y)$, où $x = \exp 2\pi T$ $y = \exp 2\pi Y$, $X, Y \in \mathfrak{h}$. On vérifie aisément les conditions de Riemann pour E, de sorte que $H/D \cap H$ est une variété abélienne. Il en est de même de $G'/D \cap G'$: le théorème 2 est donc démontré.

(1) G. D. Mostow, *Ann. Math.*, 60, 1954, p. 1-27.
(2) J. Hano, *Amer. J. Math.*
(3) M. Saito, *Sc. Pap. Coll. Gen. Ed. Univ. Tokyo*, 7, 1957, p. 157-168.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Interpolation d'espaces de Banach et applications.* Note (*) de M. **Emilio Gagliardo**, présentée par M. Jacques Hadamard.

On donne deux espaces de Banach, A et B, avec $A \subset B$ et dense dans B, l'injection de A dans B étant continue. On définit et l'on étudie des espaces de Banach intermédiaires entre A et B, et l'on déduit des applications à l'étude de certaines classes de fonctions.

1. On donne deux espaces de Banach, A, B, avec $A \subset B$, A dense dans B, l'injection de A dans B étant continue.

Pour chaque $u \in B$, on désigne par $\Gamma(u)$ toute « courbe » $t \to v(t)$ avec :

(i) $t \to v(t)$ fonction continue pour $0 \leq t < 1$ à valeurs dans A;

(ii) $v(0) = 0$ (origine de A et de B);

(iii) $v(t)$ à variation bornée dans B, $0 \leq t \leq t^*$, $t^* < 1$ quelconque; $\lim_{t \to 1} v(t) = u$ dans B.

Évidemment, pour chaque $u \in B$, il y a toujours de telles courbes : si, par exemple, $\{ v_n \}$ est une suite avec

$$v_0 = 0, \qquad v_n \in A \quad (n = 0, 1, \ldots), \qquad \lim_{n \to \infty} v_n = u \quad \text{dans B},$$

la courbe (linéaire par morceaux) donnée par

$$v(t) = (1 - \tau)\, v_{n-1} + \tau v_n, \qquad n = \left[\frac{1}{1-t} \right], \qquad \tau = \frac{1}{1-t} - n, \qquad 0 \leq t < 1,$$

vérifie (i), (ii) et (iii).

Étant donné $u \in B$, $\Gamma(u)$ et θ avec $0 < \theta < 1$, considérons la quantité

$$(1) \quad \begin{cases} \displaystyle\int_{\Gamma(u)} \| v \|_A^{\frac{1-\theta}{\theta}} \| dv \|_B = \lim_{t^* \to 1} \lim_{\delta \to 0} \sum_i^{1\ldots n} \| v(\tau_i) \|_A^{\frac{1-\theta}{\theta}} \| v(t_i) - v(t_{i-1}) \|_B \\ (0 = t_0 < t_1 < \ldots < t_{i-1} \leq \tau_i \leq t_i < \ldots < t_n = t^* < 1,\ \delta = \max | t_i - t_{i-1} |). \end{cases}$$

[I] Définition. — *On désigne par* $A^{1-\theta}B^\theta$, $0 < \theta < 1$, *l'ensemble des* $u \in B$ *tels que* (1) *existe finie pour au moins une courbe* $\Gamma(u)$; *on pose :*

$$(2) \qquad \| u \|_{A^{1-\theta}B^\theta} = \inf_{\Gamma(u)} \left(\int_{\Gamma(u)} \| v \|_A^{\frac{1-\theta}{\theta}} \| dv \|_B \right)^\theta.$$

[II] Théorème. — *On suppose* $A \subset B$, A *dense dans* B, *et l'injection de* A *dans* B *continue; alors* $\| u \|_{A^{1-\theta}B^\theta}$ *est une norme sur* $A^{1-\theta}B^\theta$, $0 < \theta < 1$; $A^{1-\theta}B^\theta$ *est un espace de Banach tel que :*

$A \subset A^{1-\theta}B^\theta \subset B$ (*algébriquement et topologiquement*);

A *est dense dans* $A^{1-\theta}B^\theta$, $A^{1-\theta}B^\theta$ *est dense dans* B.

Plan de la démonstration. — Il faut montrer d'abord que (2) satisfait à l'inégalité du triangle.

Étant donné u_1, $u_2 \in A^{1-\theta} B^\theta$, et $\varepsilon > 0$, on peut choisir $\Gamma(u_1)$, $\Gamma(u_2)$ telles que

$$I[\Gamma(u_i)] \equiv \left(\int_{\Gamma(u_i)} \| v \|_A^{\frac{1-\theta}{\theta}} \| dv \|_B \right)^\theta < \| u_i \|_{A^{1-\theta} B^\theta} + \varepsilon \qquad (i = 1, 2, \ldots).$$

Il s'agit de construire une courbe $\Gamma(u_1 + u_2)$ telle que

$$I[\Gamma(u_1 + u_2)] \leqq I[\Gamma(u_1)] + I[\Gamma(u_2)].$$

On démontre qu'une telle courbe $\Gamma(u_1 + u_2)$ est donnée par $v = v_1 + v_2$, où $v_1 = v_1(t)$, $v_2 = v_2(s)$ varient respectivement sur $\Gamma(u_1)$, $\Gamma(u_2)$, les paramètres t, s étant liés de telle sorte que

$$\| v_2 \|_A \| dv_1 \|_B - \| v_1 \|_A \| dv_2 \|_B = 0.$$

On démontre ensuite que, A et B étant complets, $A^{1-\theta} B^\theta$ aussi est complet.

Si dans A et dans B on introduit deux nouvelles normes équivalentes aux anciennes, (2) se transforme en une norme équivalente.

[III] Remarque. — *Si l'on suppose de plus que l'injection de* A *dans* B *soit compacte, alors les injections de* A *dans* $A^{1-\theta} B^\theta$ *et de* $A^{1-\theta} B^\theta$ *dans* B *sont compactes.*

[IV] Remarque. — *La norme* (2) *est équivalente à la suivante :*

$$\| u \|_{A^{1-\theta} B^\theta} = \inf_{\{v_n\}} \left(\sum_n^{1 \ldots \infty} \| v_n \|_A^{\frac{1-\theta}{\theta}} \| v_n - v_{n-1} \|_B \right)^\theta,$$

$$v_0 = 0; \qquad v_n \in A \quad (n = 0, 1, \ldots); \qquad \lim_{n \to \infty} v_n = u \quad \textit{dans } B.$$

où l'on peut aussi se borner aux suites $\{ v_n \}$ *avec* $\| v_n \|_A \geqq \| v_{n-1} \|_A$.

2. Exemples. — 1° Soit K, ensemble compact de R^n, $A = L_\infty(K)$, $B = L_1(K)$. On a alors

$$A^{1-\theta} B^\theta = L_p(K) \qquad \text{avec} \quad p = \frac{1}{\theta}.$$

Si, dans le second membre de la définition (2), on introduit le facteur numérique $\theta^{-\theta}$ on a aussi, plus exactement :

$$\| u \|_{(L_\infty)^{1-\theta} (L_1)^\theta} = \| u \|_{L_p}.$$

2° Soit $A = H^{s'}(R^n)$, $B = H^{s''}(R^n)$, avec $s' > s''$, $H^s(R^n)$ = espace des distributions u sur R^n, tempérées, dont la transformée de Fourier $\hat{u}$ vérifie $\left(1 + \sqrt{\sum x_i^2}\right)^s \hat{u} \in L_2(R_n)$. On a alors

$$A^{\frac{1}{2}} B^{\frac{1}{2}} = H^{\frac{s' + s''}{2}}(R^n).$$

Si l'on introduit dans (2) le facteur numérique $\theta^{-\theta}$ on a aussi plus exactement :

$$\| u \|_{(\mathrm{H}^{s'})^{\frac{1}{2}} (\mathrm{H}^{s''})^{\frac{1}{2}}} = \| u \|_{\mathrm{H}^{\frac{s'+s''}{2}}}.$$

D'autres résultats peuvent être obtenus en envisageant, au lieu de (2),

$$\inf_{\Gamma(u)} \left(\int_{\Gamma(u)} \| v \|_{\mathrm{A}}^{\alpha} \| dv \|_{\mathrm{A}}^{\beta} \| dv \|_{\mathrm{B}}^{\gamma} \right)^{\frac{1}{\alpha+\beta+\gamma}} \qquad (\beta + \gamma = 1).$$

3. Applications. — Soit $\mathrm{L}_p(0, 1; \mathrm{E})$ l'espace des fonctions $u(t)$ mesurables et de puissance $p^{\text{ième}}$ sommable pour $0 \leq t \leq 1$ à valeurs dans l'espace de Banach E. Soient A, B deux espaces de Banach satisfaisants aux hypothèses de [II].

[V] Théorème. — *La condition nécessaire et suffisante pour que* u_0 *soit « trace » sur* $t = 0$ *d'une fonction* $u(t)$ *avec*

$$\begin{aligned} u(t) &\in \mathrm{L}_p(0, 1; \mathrm{A}) \\ \frac{du(t)}{dt} &\in \mathrm{L}_p(0, 1; \mathrm{B}) \end{aligned} \qquad (p \geq 1).$$

est

$$u_0 \in \mathrm{A}^{1-\frac{1}{p}} \mathrm{B}^{\frac{1}{p}} \qquad (\equiv \mathrm{B} \text{ si } p = 1).$$

Dans ces hypothèses, $t \to u(t)$ *est une fonction continue de* $0 \leq t \leq 1$ *dans* $\mathrm{A}^{1-1/p} \mathrm{B}^{1/p}$ *et l'on a*

$$\| u_0 \|_{\mathrm{A}^{1-\frac{1}{p}} \mathrm{B}^{\frac{1}{p}}} \leq c' \left[\int_0^1 \left(\| u(t) \|_{\mathrm{A}}^p + \left\| \frac{du(t)}{dt} \right\|_{\mathrm{B}}^p \right) dt \right]^{\frac{1}{p}}$$

avec c' *constante indépendante de* u; *et si l'on donne n'importe quel* $u_0 \in \mathrm{A}^{1-(1/p)} \mathrm{B}^{1/p}$ *il est possible de construire* $u(t)$ *tel que* $u(0) = u_0$ *et*

$$\left[\int_0^1 \left(\| u(t) \|_{\mathrm{A}}^p + \left\| \frac{du(t)}{dt} \right\|_{\mathrm{B}}^p \right) dt \right]^{\frac{1}{p}} \leq c'' \| u_0 \|_{\mathrm{A}^{1-\frac{1}{p}} \mathrm{B}^{\frac{1}{p}}}.$$

Le problème résolu par le théorème [V] a été déjà résolu si A et B sont deux espaces de Hilbert, avec une caractérisation de la trace $u(0)$ en termes de décomposition spectrale, qui m'a été communiquée par M. J. L. Lions en me proposant d'introduire une notion d'espace « intermédiaire » entre deux espaces de Banach.

(*) Séance du 16 mars 1959.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Représentation des fonctions vectorielles par des intégrales de Laplace-Stieltjes et compacité faible.* Note de M. **SAMUEL ZAIDMAN**, présentée par M. Paul Montel.

Suite des travaux antérieurs de l'auteur [1], [2], [3]; on obtient, entre autres, une condition nécessaire et suffisante pour représenter $\vec{f}(s)$ par l'intégrale $\int_0^\infty e^{-st}\, d\vec{\alpha}(t)$, où $\vec{\alpha}(t) \in V_s^{I^+}$, dans tout espace de Banach.

1. Nous allons conserver les notations de [2]; nous introduirons en plus la classe $V_s^{I^+}$ des fonctions $\vec{\alpha}(t)$, $t \in I^+$, $\vec{\alpha}(t) \in \mathfrak{X}$, qui sont à variation forte bornée sur I^+ dans le sens de Sirvint [c'est-à-dire des fonctions telles que l'ensemble formé avec les éléments de la forme $\sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i [\vec{\alpha}(t_{i+1}) - \vec{\alpha}(t_i)]$, $\varepsilon_i = \pm 1$, $n = 1, 2, \ldots$ pour tous les systèmes finis $(t_1 < t_2 < \ldots < t_{n+1})$ dans I^+, est relativement compact *dans la topologie faible* de $\mathfrak{X}$]. Ces fonctions ont été étudiées récemment par D. A. Edwards [4], qui a montré que les limites $\vec{\alpha}(0+)$, $\vec{\alpha}(t+)$, $\vec{\alpha}(t-)$, $\vec{\alpha}(+\infty)$, existent pour tout $t > 0$ dans la topologie forte de $\mathfrak{X}$, $\vec{\alpha}(t+) = \vec{\alpha}(t-)$ sauf peut-être sur un ensemble au plus dénombrable et l'ensemble des valeurs de la fonction $\vec{\alpha}(t)$, $t \in I^+$, est séparable dans $\mathfrak{X}$. On peut normaliser une fonction $\vec{\alpha}(t)$ de $V_s^{I^+}$ en posant $\vec{\alpha}(t) = (1/2)[\vec{\alpha}(t+) + \vec{\alpha}(t-)]$; ainsi modifiée, elle reste dans $V_s^{I^+}$. L'intégrale $\int_0^\infty g(t)\, d\vec{\alpha}(t)$, définie comme limite forte des intégrales de Riemann-Graves $\int_0^R g(t)\, d\vec{\alpha}(t)$, existe pour tout $g(t) \in C[I^+]$ [*voir* le lemme 2 dans [2]]. L'analogue du lemme 6.1 de [2] a lieu aussi si l'on remplace $V_G^{I^+}$ par $V_s^{I^+}$. De même, on peut énoncer un théorème de type Helly pour des suites de fonctions de $V_s^{I^+}$, analogue du lemme 8 de [2]; mais il faut remplacer la convergence forte par la convergence faible, et la compacité par la compacité faible (relative). Enfin, l'opération T de $C[I^+]$ à $\mathfrak{X}$, donnée par $Tg = \int_0^\infty g(t)\, d\vec{\alpha}(t)$, est faiblement compacte.

Nous dirons que la fonction $\vec{f}(s)$, $s < 0$, $\vec{f}(s) \in \mathfrak{X}$, vérifie la condition (A'_s) si elle est indéfiniment fortement dérivable et si l'ensemble $\vec{V}[\vec{f}(.)]$ des éléments de $\mathfrak{X}$ de la forme

$$\sum_{i=1}^{n} \varepsilon_{i,k} \int_{t_i}^{t_{i+1}} L_{k,u}[\vec{f}(.)]\, du, \qquad \text{où} \quad n = 1, 2, \ldots, k = 1, 2, \ldots, \varepsilon_{i,k} = \pm 1,$$

est relativement faiblement compact dans $\mathfrak{X}$. On a alors le

THÉORÈME 1. — *Soit $\mathfrak{X}$ un espace de Banach arbitraire. Alors la condi-*

tion $(\vec{A}'_4)$ *est nécessaire et suffisante pour l'existence d'une fonction normalisée* $\vec{\alpha}(t) \in V^{1+}_s$, *telle que*

$$\vec{f}(s) = \int_0^\infty e^{-st}\, d\vec{\alpha}(t) \qquad (s > 0). \tag{1}$$

La nécessité de la condition se démontre comme dans le théorème 3 de ([2]).

Pour démontrer la suffisance, nous utilisons une méthode différente de celle de ([2]) (th. 3), méthode qui n'utilise plus un théorème du type Helly vectoriel, mais seulement les théorèmes scalaires de Widder de représentation et d'inversion [Widder ([5]), chap. VII, th. 12*a* et 7*a*].

Du théorème 1 et du lemme analogue au lemme 6.1 de ([2]), il *résulte* que, pour une fonction $\vec{f}(s)$ satisfaisant à la condition $(\vec{A}'_4)$, l'intégrale $\int_0^\infty L_{k,u}[\vec{f}(.)]\, du$ existe comme limite forte. Mais on pourrait donner une condition $(\vec{A}''_4)$ qui serait aussi nécessaire et suffisante pour avoir (1), entièrement analogue à la condition $(\vec{A}'_2)$ de ([2]) et dans laquelle l'existence de $\int_0^\infty L_{k,u}[\vec{f}(.)]\, du$ comme limite forte serait une hypothèse *a priori*. Nous avons préféré la formulation du texte pour des raisons qui apparaissent claires en ([3]).

2. Pour ce qui suit, est essentiel le fait que, si $\vec{\alpha}(t) \in V^{1+}_r$, alors $\vec{\alpha}(t) \in V^{1+}_s$; la démonstration de ce résultat, suggéré à l'auteur par M. N. Dinculeanu peut se faire ainsi :

L'opération T de $C[I^+]$ à $\mathfrak{X}$, donnée par $Tg = \int_0^\infty g(t)\, d\vec{\alpha}(t)$, où $\vec{\alpha}(t) \in V^{1+}_r$, est une opération *majorée* [*voir* N. Dinculeanu ([6])]; elle peut être alors représentée [*voir* ([6])] par une mesure vectorielle au sens de Bartle, Dunford, Schwartz [*voir* ([7])] et elle est donc faiblement compacte et peut se représenter par $Tg = \int_0^\infty g(t)\, d\vec{\alpha}_1(t)$, où $\vec{\alpha}_1(t) \in V^{1+}_s$ (*voir* ([4]) où la démonstration est donnée pour $C[0, 1]$). Le théorème d'unicité donne alors, en supposant les fonctions $\vec{\alpha}(t)$ et $\vec{\alpha}_1(t)$ normalisées, l'égalité $\vec{\alpha}(t) = \vec{\alpha}_1(t)$, et donc $\vec{\alpha}(t) \in V^{1+}_s$.

Nous pouvons maintenant énoncer le résultat essentiel de cette Note :

Théorème 2. — *Soit* $\mathfrak{X}$ *un espace de Banach arbitraire. La fonction* $\vec{f}(s)$, $s > 0$, $\vec{f}(s) \in \mathfrak{X}$, *peut être représentée par*

$$\vec{f}(s) = \int_0^\infty e^{-st}\, d\vec{\alpha}(t), \qquad \text{où} \quad \vec{\alpha}(t) \in V^{1+}_r,$$

si et seulement si :

1° *elle est indéfiniment fortement dérivable;*

[illegible]

$$\int_0^\infty \| L_{k,u}[\vec{f}(.)] \|\, du \leq M \qquad (k = 1, 2, \ldots);$$

c. l'ensemble $\vec{V}[\vec{f}(.)]$ *est relativement faiblement compact dans* $\mathfrak{X}$.

La nécessité découle du fait que $\vec{\alpha}(t) \in V_{\mathfrak{X}}^{1+}$, des théorèmes 1 et 10.3.5 de E. Hille ([8]).

La suffisance résulte du théorème 1 et du lemme analogue au lemme 6.1 de ([2]) comme dans le théorème 2 de ([2]).

3. Malgré tous nos efforts, nous n'avons pas réussi à établir (dans un espace de Banach général) si la condition *c* peut être ou non éliminée dans le théorème 2 [Dans les espaces de Banach, faiblement complets par des suites, cela est possible, *voir* ([3]), th. 2.]

On peut concentrer la difficulté dans l'espace C[o, 1], comme le montre le théorème suivant, qui n'a aucun rapport avec la compacité faible.

Théorème 3. — *Si, dans l'espace* $\mathfrak{X} = C[0, 1]$, *toute fonction* $\vec{f}(s)$, $s > 0$, $\vec{f}(s) \in \mathfrak{X}$, *vérifiant a et b, peut être représentée par une fonction* $\vec{\alpha}(t) \in V_{\mathfrak{X}}^{1+}$, $t \in I^{+}$, $\vec{\alpha}(t) \in \mathfrak{X}$, *alors cela est possible dans tout espace de Banach.*

([1]) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 397.
([2]) *Ann. Math.*, 68, n° 2, septembre 1958.
([3]) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 905.
([4]) *Quart. J. Math. Oxford*, 2e série, 8, 1957, p. 58-67.
([5]) *The Laplace Transform*, Princeton University Press, 1946.
([6]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2328.
([7]) *Canad. J. Math.*, 7, n° 3, 1955, p. 289.
([8]) *Functional Analysis and Semi-Groups*, New-York, 1948.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Propriétés différentielles des fonctions réelles d'une variable réelle, jouissant de la propriété de Darboux.* Note de M. **Marius Iosifescu**, présentée par M. Paul Montel.

Extension, par un procédé uniforme, aux fonctions jouissant de la propriété de Darboux, de certaines propriétés différentielles données, pour les fonctions continues, par S. Stoïlow, S. Saks, A. Marchaud et S. Minakshisundaram. Précision pour un résultat de S. Marcus.

1. Soit f, une fonction réelle finie, définie sur (a, b). Désignons par $D^+f(x_0)$, $D_+f(x_0)$ et $D^-f(x_0)$, $D_-f(x_0)$ les nombres dérivés supérieur et inférieur à droite, respectivement à gauche de f en x_0. Les nombres dérivés $D^+f(x_0)$ et $D_-f(x_0)$ ou $D^-f(x_0)$ et $D_+f(x_0)$ sont dits opposés. Nous entendons par « ensemble de niveau t » l'ensemble $E_t = \{x; a < x < b, f(x) = t\}$. Un point $x_0 \in E_t$ est de première espèce, respectivement de deuxième espèce, pour E_t s'il est un point d'accumulation unilatérale respectivement, bilatérale pour E_t.

2. En utilisant seulement le théorème de Lebesgue sur la dérivabilité presque partout des fonctions monotones, on démontre :

Théorème 1. — *Si f jouit de la propriété de Darboux sur (a, b) alors, à l'exception possible d'un ensemble de mesure nulle de (a, b) : en chaque $x \in E_t$ de première espèce dans E_t il existe un nombre dérivé (fini ou infini) qui est égal au nombre dérivé opposé; en chaque point isolé dans son ensemble de niveau il existe une dérivée unique (finie ou infinie).*

Ce théorème contient certains résultats de A. Marchaud [1] et S. Marcus [2].

La méthode de démonstration du théorème 1 permet de déduire, par une voie simple, le théorème de Denjoy-Young-Saks concernant les nombres dérivés d'une fonction réelle finie arbitraire d'une variable réelle.

Théorème 2. — *Si f jouit de la propriété de Darboux sur (a, b) alors, à l'exception possible d'un ensemble de mesure nulle de valeurs de t : en chaque point $x \in E_t$ de première espèce pour E_t, il existe un nombre dérivé (fini ou infini) qui est égal au nombre dérivé opposé; en chaque point $x \in E_t$ isolé dans E_t, il existe une dérivée unique (finie ou infinie).*

Pour les fonctions continues, ce théorème a été donné par M. S. Stoïlow [3].

On dit qu'une fonction réelle f, d'une variable réelle, possède la propriété T_1 de Banach si les valeurs prises par f une infinité de fois forment un ensemble de mesure nulle.

Théorème 3. — *Une condition nécessaire, mais non suffisante, pour qu'une fonction jouissant de la propriété de Darboux possède la propriété T_1 de Banach est que l'ensemble des valeurs prises par f aux points où il n'y a pas de dérivée (finie ou infinie) soit de mesure nulle.*

Pour les fonctions continues, la condition ci-dessus est aussi suffisante, comme il résulte d'un théorème de Saks ([4]).

THÉORÈME 4. — *Soit f une fonction jouissant de la propriété de Darboux. Une condition nécessaire et suffisante pour que le complémentaire de l'ensemble des valeurs prises par f aux points où f possède une dérivée (finie ou infinie) soit de mesure nulle est que, à l'exception possible d'un ensemble de mesure nulle de valeurs de t, chaque ensemble de niveau de f contienne un point isolé.*

THÉORÈME 5. — *Soit f une fonction jouissant de la propriété de Darboux. Une condition nécessaire et suffisante pour que l'ensemble des valeurs prises par f aux points où elle possède une dérivée (finie ou infinie) soit de mesure nulle est que, à l'exception possible d'un ensemble de mesure nulle de valeurs de t, chaque ensemble de niveau de f soit dense en lui-même.*

Pour les fonctions continues, une partie du théorème 5 (la nécessité de la condition) a été donnée par S. Minakshinsundaram ([5]) et retrouvée par S. Marcus ([6]) comme une conséquence rapide du théorème de S. Stoïlow cité ci-dessus.

Les démonstrations de ces théorèmes seront publiées dans un périodique roumain.

([1]) *Fund. Math.*, 20, 1933, p. 116.
([2]) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2345, th. 1.
([3]) *Comptes rendus*, 179, 1924, p. 807 ou *Bull. Soc. Math. Fr.*, 53, 1925, p. 135-148.
([4]) *Fund. Math.*, 17, 1931, p. 129-131.
([5]) *J. Indian Math. Soc.*, 4, 1940, p. 31-33.
([6]) *Rev. math. pures et appl.*, 2, 1957, p. 409-412.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Symétrie et dissymétrie des produits de variables aléatoires.* Note de M. **Paul Lévy**, présentée par M. Paul Montel.

Les produits de variables aléatoires semblent n'avoir jamais fait l'objet d'une étude systématique. Dans un travail en cours d'impression, l'auteur s'est efforcé de combler cette lacune. Il indique ici quelques formules qui sont sans doute ce qu'il y a de plus nouveau dans ce travail, et résume les méthodes qu'il a employées pour l'étude de l'arithmétique multiplicative des variables aléatoires.

1. Soit $X = UV$ le produit de deux variables aléatoires réelles et indépendantes, U et V. Désignons par $F(x)$, $F_1(x)$ et $F_2(x)$ les fonctions de répartition de X, U et V, et posons

$$G(x) = F(x) + F(-x) - F(+0) - F(-0).$$

Cette fonction, identiquement nulle si la loi de X est symétrique, et seulement dans ce cas, mesure la dissymétrie de X. Elle est continue et nulle à l'origine. Comme elle est paire, il suffit de se la donner sur la demi-droite $(0, \infty)$, où sa variation totale est ≤ 1. A ces conditions près, elle est quelconque.

Nous désignerons par ξ_h $(h = 1, 2, \ldots)$ ses points de discontinuité à droite de l'origine, et poserons $x_h = G(\xi_h + 0) - G(\xi_h - 0)$. Nous désignerons par $g(x)$ sa dérivée (ou sa distribution dérivée), et poserons

$$E_\alpha = \int_0^\infty x^\alpha \, dG(x), \qquad \bar{E}_\alpha = \int_0^\infty x^\alpha \, |dG(x)| \qquad (\alpha \text{ réel}).$$

Les lettres F, G, g, ξ_h, x_h, E_α et $\bar{E}_\alpha$ seront remplacées par F_1, G_1, g_1, η_h, y_h, E_α et $\bar{E}_\alpha$ s'il s'agit de U et par F_2, G_2, g_2, ζ_h, γ_h, E'_α et $\bar{E}'_\alpha$ s'il s'agit de V. On a alors la relation fondamentale

$$(1) \qquad G(x - 0) = \int_0^\infty G_2\left(\frac{x}{u} - 0\right) dG_1(u)$$

qui, dans le cas où U et V (et par suite X) sont presque sûrement positifs, se réduit à la relation bien connue qui lie F, F_1 et F_2. Si les fonctions G_1 et G_2 sont absolument continues, on a presque partout

(2) [illegible]

tandis que la formule

$$(3) \qquad g(x) = \int_0^\infty g_2\left(\frac{x}{u}\right) dG_1(u)$$

où $g_1(x)$ et $g_2(x)$ sont des distributions, est vraie sans condition restrictive. Pour les discontinuités, qu'il s'agisse ou non de lois totalement discon-

tinues, on a

$$\alpha_h = \sum_{y_k z_l = x_h} \beta_k \gamma_l, \tag{4}$$

tandis que la somme analogue, pour un x qui n'est pas un x_h, est nulle. Si les discontinuités de $G_1(x)$ et $G_2(x)$ sont connues, on a ainsi toutes celles de $G(x)$. Enfin, pourvu que E'_α et E''_α soient finis, on a

$$E_\alpha = E'_\alpha E''_\alpha. \tag{5}$$

Si $\overline{E}'_\alpha = \infty$, $\overline{E}_\alpha$ est aussi infini, sauf si $G_1(x)$ est identiquement nul; dans ce cas, $G(x) = 0$, donc $\overline{E}_\alpha = E_\alpha = 0$.

2. Il résulte évidemment de (1) que, pour que la loi de X soit symétrique, il suffit qu'une des variables U et V dépende d'une loi symétrique. La réciproque n'est pas exacte. On le déduit aisément d'un théorème de A. Khintchine d'après lequel l'équivalence en loi de $U + V_1$ et $U + V_2$ n'entraîne pas nécessairement celle de V_1 et V_2. Par contre, des conditions assez peu restrictives, relatives, soit à X, soit à U et V, suffisent pour que la réciproque soit exacte. Ainsi, si la loi de X est totalement discontinue et que les valeurs de $|X|$ à probabilités positives puissent être rangées en une suite monotone et bien ordonnée, la symétrie de cette loi implique qu'un au moins des facteurs U et V dépende d'une loi symétrique.

3. Indépendamment de cette étude de la dissymétrie, il existe toute une arithmétique multiplicative des lois de probabilité, analogue à leur arithmétique additive. Celle-ci étant maintenant bien connue, la manière la plus naturelle pour étudier l'arithmétique multiplicative consiste à la ramener par l'emploi des logarithmes à l'arithmétique additive. Si les variables étudiées sont presque sûrement positives, les principaux problèmes sont ainsi résolus. Le cas des variables aléatoires pouvant s'annuler (avec des probabilités positives) ne présente aucune difficulté essentielle : on élimine la valeur 0, pour X par exemple, en introduisant une variable X' dont la loi est la loi conditionnelle de X dans l'hypothèse $X \neq 0$. Enfin, si les deux signes sont possibles, il faut appliquer à $(\log X)/2\pi i$ la théorie des variables aléatoires définies mod 1, développée dans un travail antérieur de l'auteur [1]. On peut ainsi, lorsque les lois de X et de U sont données, reconnaître si X est de la forme $X = UV$ (U et V étant indépendants). On peut aussi établir la forme générale des lois indéfiniment divisibles au point de vue de la multiplication.

Une méthode toute différente consiste à utiliser la relation bien connue $\mathcal{E}_n = \mathcal{E}'_n \mathcal{E}''_n$ entre les moments d'ordre n de X, U et V. Elle permet, dans certains cas, de déterminer la loi de V quand on connaît celles de U et de $X = UV$. On est alors conduit à utiliser les travaux bien connus de A. Denjoy, T. Carleman et S. Mandelbrojt. Signalons en particulier que, si la loi de $X = UV$ est déterminée par ses moments, et si $\Pr(X \neq 0) > 0$, les lois de U et V sont déterminées par leurs moments. Si X a plusieurs

représentations de la forme X = UV, cet énoncé s'applique naturellement à toutes ces représentations.

(1) P. Lévy, *Bull. Soc. math. Fr.*, 67, 1939, p. 1-41. En réalité, dans ce travail, nous n'avons étudié que le cas des variables réelles définies mod 1. L'extension au cas de variables complexes n'utilise que des principes aujourd'hui bien connus.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la réalisation expérimentale d'un milieu pratiquement infini en régime non permanent.* Note (*) de MM. **Étienne Crausse** et **Yves Poirier**, transmise par M. Charles Camichel.

En régime non permanent, un choix convenable des frontières à partir de paramètres caractéristiques de l'écoulement peut permettre de réaliser les conditions du milieu pratiquement infini, au moins pour certaines régions de l'écoulement.

La réalisation expérimentale du milieu pratiquement infini dans le cas d'un mouvement permanent se heurte souvent aux difficultés inhérentes aux limites qu'imposent les frontières de l'écoulement. En régime non permanent toutefois, un choix convenable de ces frontières à partir de paramètres caractéristiques de l'écoulement peut permettre une telle réalisation pour certaines régions de celui-ci, ainsi que se propose de le montrer la présente Note.

L'exemple choisi se rapporte au mouvement laminaire créé dans un liquide par entraînement visqueux sous l'effet du déplacement d'un plan (P) horizontal indéfini xOy oscillant le long de Ox suivant une loi sinusoïdale d'amplitude a_0 et de fréquence n. Le liquide est interposé entre (P) et un plan fixe (P′) parallèle au premier et placé à la distance h en dessous de celui-ci. On étudie l'amplitude a du mouvement liquide le long d'une normale Oz descendante.

Développant un calcul de M. Brillouin [1], la relation suivante peut être établie

$$\left(\frac{a}{a_0}\right)^2 = \frac{\operatorname{ch} 2\tau(h-z) - \cos 2\tau(h-z)}{\operatorname{ch} 2\tau h - \cos 2\tau h}, \qquad (1)$$

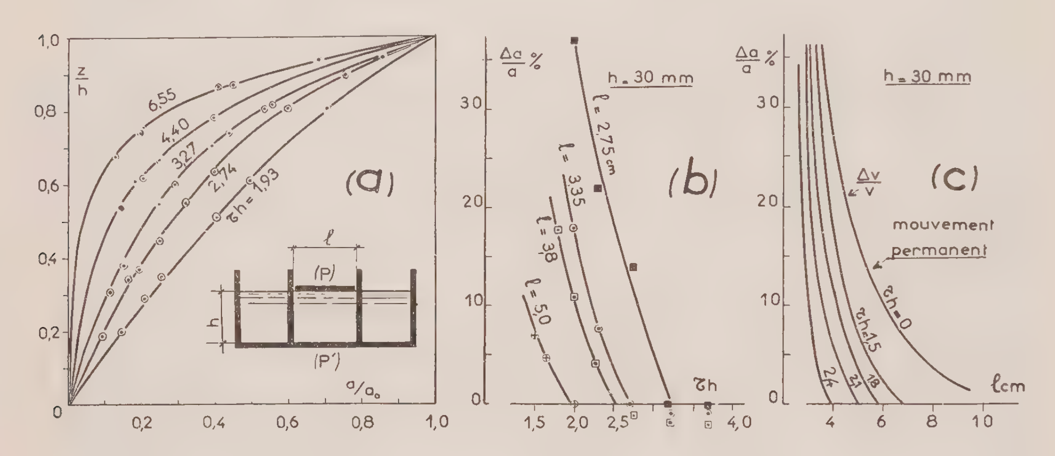
dans laquelle $\tau = (\pi n/\nu)^{1/2}$, ν étant la viscosité cinématique du liquide. L'analyse dimensionnelle montrerait d'ailleurs que l'on doit avoir ici

$$\frac{a}{a_0} = f(\tau z, \tau h).$$

On se propose de comparer les résultats donnés par (1) à ceux observés dans un montage expérimental réalisant au mieux les données ci-dessus, et d'étudier notamment l'influence sur ces derniers de la présence de parois latérales limitant transversalement le milieu en mouvement.

Dans ce montage, (P) est constitué par une plaque horizontale en plexiglas de largeur l et de longueur 700 mm, qu'on entraîne d'un mouvement sinusoïdal le long de son grand axe (*fig. a*). La face inférieure de la plaque est en contact avec la surface libre d'un volume d'huile de vaseline contenue dans un récipient parallélipipédique de section relativement grande (360 × 1600 mm²), dont le fond joue le rôle du plan fixe (P′). Deux parois latérales collées normalement à ce fond, écartées de l et longues de 500 mm

chacune, encadrent la plaque oscillante. On étudie par photographie l'amplitude a du mouvement liquide dans le plan vertical défini par le grand axe de la plaque mobile, à mi-distance des extrémités de cette dernière, lorsqu'on fait varier a_0, h, n, ν (par la température de l'expérience), ceci pour diverses valeurs de l. Les dimensions longitudinales de la plaque mobile et de la cuve sont choisies assez grandes vis-à-vis de l'écartement l pour réduire l'influence parasite des zones d'extrémité dans la zone étudiée (réflexion d'ondes de surface, effets de bout, etc.).



La comparaison du rapport a/a_0 mesuré à celui calculé à partir de (1) se révèle bonne (*fig. a*, dans laquelle les courbes en trait plein représentent le rapport calculé), sous réserve que la dimension transversale l du liquide oscillant entre les parois latérales satisfasse aux conditions précisées ci-après. Les résultats ainsi obtenus constituent en même temps une vérification de similitude des viscosités et des dimensions linéaires verticales du liquide en oscillation. Les limites explorées correspondent aux données suivantes : $21{,}1 \leqq a_0$ mm $\leqq 30{,}0$, $25{,}8 \leqq h$ mm $\leqq 43{,}5$, $0{,}30 \leqq n\,s^{-1} \leqq 2{,}22$, $1{,}52 \leqq \nu$ c. g. s. $\leqq 3{,}25$.

L'influence de la largeur l sur le phénomène est étudiée en donnant à ce paramètre diverses valeurs et en mesurant, pour chacune d'elles et en fonction du paramètre adimensionnel τh, l'écart relatif $\Delta a/a$ relevé entre l'amplitude du mouvement à mi-distance des plaques (P), (P′) et celle que donnerait (1) pour une largeur infiniment grande. La figure b montre que, pour chaque valeur de l, existe une valeur de τh au-dessus de laquelle cet écart est inférieur à la limite appréciable. Les conditions de milieu infini pour la zone centrale du liquide en mouvement seront donc obtenues, au moins pratiquement, si la dimension transversale de ce liquide (comptée parallèlement au plan oscillant) est au moins égale à une valeur d'autant plus grande que le paramètre $\tau h = (\pi n/\nu)^{1/2}\, h$ (qui est un nombre de Reynolds) est lui-même plus petit. Ceci traduit sans doute le fait que la couche limite aux parois latérales n'atteint pas ici la zone centrale durant l'oscillation.

Il a été jugé intéressant d'associer à ces résultats ceux du cas limite pour lequel la plaque mobile serait animée d'une translation uniforme, en comparant, par exemple, à défaut d'amplitudes, la vitesse v que prendrait le liquide à mi-hauteur lorsque le milieu est infiniment large à la vitesse correspondante du milieu limité transversalement. Dans ce dernier cas, la distribution des vitesses peut être rapidement déterminée par analogie rhéoélectrique (papier Télédeltos). La figure *c* confirme bien qu'ici, où le mouvement est permanent, les conditions de milieu infini ne peuvent être, en principe, obtenues que si la largeur de la plaque mobile est elle-même infinie.

Une étude semblable a été faite sur les déphasages le long de la verticale, ainsi que pour un mouvement oscillatoire plan avec surface libre (fond oscillant). Elle a donné des résultats analogues, dans leur principe, aux précédents.

(*) Séance du 9 mars 1959.

(1) M. Brillouin, *Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz*, Gauthier-Villars, 1907, 1re partie, p. 53.

(*Laboratoire de Physique industrielle, Faculté des Sciences d'Alger.*)

AÉRODYNAMIQUE. — *Constitution d'une plaque fluxmétrique et de son dispositif d'étalonnage.* Note (*) de MM. **Jean Mathieu** et **Édouard Lepicard**, présentée par M. Henri Villat.

La construction d'une plaque fluxmétrique et de son dispositif d'étalonnage a été faite et l'on a pu comparer les indications brutes des thermocouples de la plaque léchée par un jet d'air chaud, à celles affectées des coefficients d'étalonnage.

Plaque fluxmétrique. — Un des éléments essentiels du montage décrit dans une précédente Note (1) est la plaque fluxmétrique.

Le matériau qui la constitue est un produit stratifié composé de couches de tissu de verre imprégné de résine synthétique polymérisée. Des éléments thermoélectriques différentiels noyés dans l'épaisseur de la plaque au moment de sa fabrication constituent les fluxmètres. La plaque de 0,9 × 1,6m en contient 70, principalement disposés sur l'axe et dans son voisinage. Pour assurer leur position géométrique, ces éléments sont préalablement montés sur une plaque primaire de 6 mm d'épaisseur, laquelle est prise lors de la coulée définitive entre deux couches de résine. L'une assure le collage de l'ensemble à la dalle de duralumin léchée par l'eau de refroidissement, l'autre rend la surface aérodynamique lisse. La plaque finie a 20 mm d'épaisseur. Les éléments thermoélectriques choisis sont constitués de fils de 5/10e de millimètre de diamètre en chromel-constantan. La dalle de duralumin de 10 mm d'épaisseur, qui est sensiblement à la température de l'eau de refroidissement, constitue une surface isotherme. On s'assure du bon contact eau-métal en disposant une série de purgeurs qui éliminent constamment les bulles d'air.

Fluxmètre étalon. — La mise en place des couples est bien réalisée, mais on a prévu un étalonnage de la plaque car le coefficient de conductibilité thermique du produit stratifié n'est pas connu avec précision.

Le principe du fluxmètre est le suivant : envoyer une quantité de chaleur à travers une surface définie de la plaque. A chaque valeur du flux correspond un signal E des éléments fluxmétriques. La courbe d'étalonnage sera E (flux de chaleur).

Le fluxmètre étalon comprend :

— un élément chauffant en cuivre rouge de 250 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur sur lequel est bobiné à plat du fil résistant, la chaleur étant produite électriquement;

— un anneau de garde constitué de façon identique;

— un anneau de surchauffe;

— une enceinte de garde.

Le contact thermique entre l'élément de mesure et l'élément de garde d'une part et la plaque d'autre part est assuré par du mercure. Une collerette isolante découpe le bain de mercure et assure un découplage ther-

mique entre élément de mesure et de garde. L'enceinte chauffante emplie de matériau isolant évite également les fuites thermiques. Les éléments de garde sont portés à la même température que l'élément central. Le réglage est assuré :

— pour l'anneau de garde, avec une précision supérieure à ± 0,1° C en

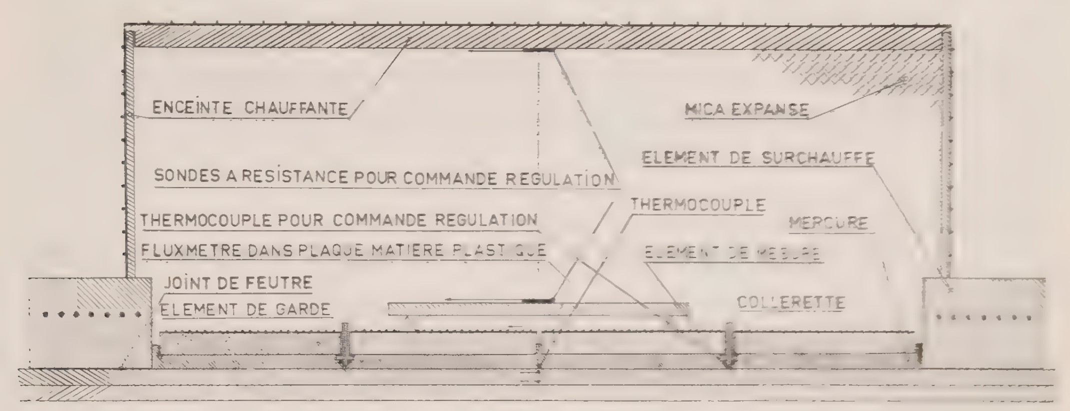


Fig. 1.

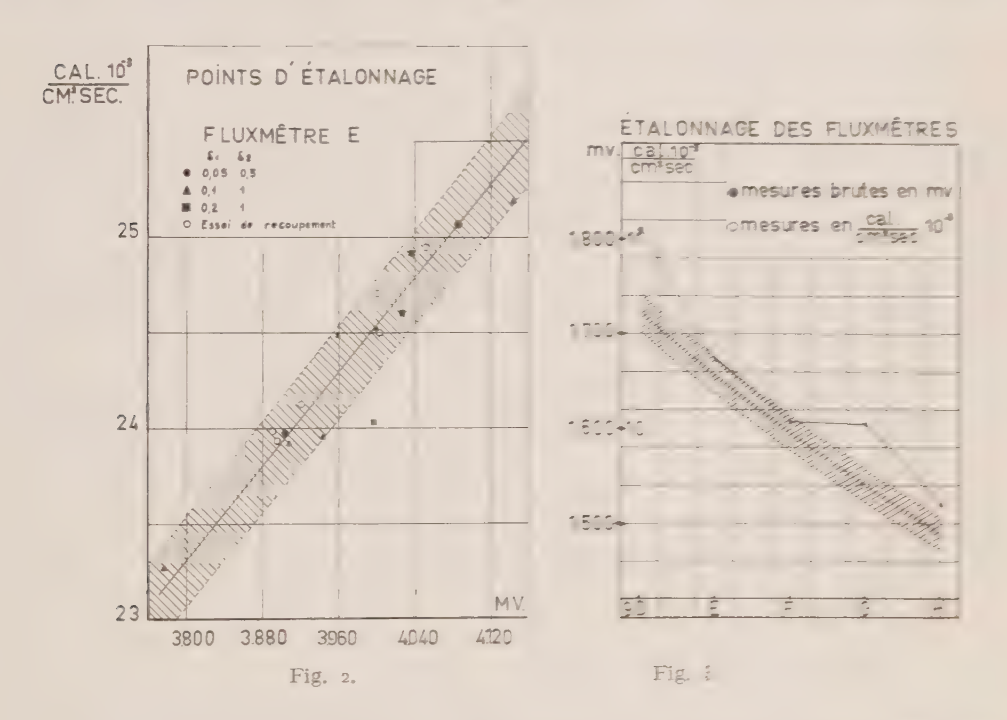


Fig. 2. Fig. 3.

moyenne, par une régulation automatique qui utilise comme éléments sensibles des thermocouples différentiels montés sur la collerette;

— pour l'enceinte de garde, avec une précision supérieure à ± 0,5° C, par une autre régulation automatique qui utilise comme éléments sensibles deux sondes à résistance;

— pour l'anneau de surchauffe, manuellement.

Les fluxmètres sont repérés dans le sens de l'écoulement par des lettres...

D E F G H ... ε_1 désigne l'écart absolu de température entre l'élément de mesure et l'anneau de garde, ε_2 l'écart entre l'élément de mesure et l'enceinte de garde. La dispersion des points ronds, qui correspondent aux meilleures conditions d'équilibre permises par le dispositif, par rapport à une droite d'étalonnage, est inférieure à ± 1 % (zone hachurée de la figure 2).

Les mesures brutes en millivolts, relatives aux différents fluxmètres de la plaque, obtenues lors d'un essai aérodynamique s'alignent à ± 1 % après transformation en cal. 10^{-3}/cm².s au moyen des constantes d'étalonnage propres à chaque fluxmètre.

[illegible]

(1) [illegible], *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1771; *Book of A. S. T. M. Standards*, [illegible].

(2) [illegible], *Revue Mesures*, 104, 1946, p. 155-161.

(3) [illegible], *Ann. Inst. techn. Bâtiment et Travaux Publics*, 90, 1955, p. 584-598.

(4) [illegible], [illegible] et N. J. MANVILLE, *Trans. A. S. M. E.*, 74, 1952, p. [illegible].

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Grenoble.*)

AÉROMAGNÉTODYNAMIQUE. — *Sur la structure de certaines ondes de choc dans un fluide conducteur en présence d'un champ magnétique.* Note de M. **Paul Germain**, présentée par M. Maurice Roy.

Il s'agit d'étendre au cas où le fluide est électrisé et soumis à un champ magnétique les résultats classiques sur la structure d'une onde de choc. La loi d'état du fluide est simplement supposée vérifier les inégalités de H. Weyl. Aucune hypothèse n'est faite sur les coefficients de viscosité, de conductibilité et de conductivité.

On se limitera ici à l'étude de certains écoulements rectilignes stationnaires; toutes les grandeurs ne dépendent que de l'abscisse x, la vitesse de l'écoulement est parallèle à l'axe des x, l'induction magnétique garde une direction constante, normale à cet axe. Dans ces conditions, les équations classiques de l'Aéromagnétodynamique [1] admettent toutes des intégrales premières et l'on est ramené à l'étude du système différentiel

$$(1)\qquad \begin{cases} \rho u = \mathrm{M}, & p + \rho u^2 - m u_x + (2\mu)^{-1}\mathrm{B}^2 = \mathrm{C}_1, \\ \eta \mathrm{B}_x = u\mathrm{B} - \Delta, & \rho u\left(\dfrac{u^2}{2} + h\right) - m u u_x - \lambda \mathrm{T}_x + \Delta \mu^{-1}\mathrm{B} = \mathrm{C}_2. \end{cases}$$

Les notations sont les suivantes : M, C_1, C_2, Δ sont des constantes d'intégration; m un coefficient de viscosité; λ le coefficient de conductibilité calorifique; μ, perméabilité magnétique; σ, conductivité électrique; $\eta = (\sigma\mu)^{-1}$; ρ, masse spécifique; $\tau = \rho^{-1}$, volume spécifique; T, température absolue; s, entropie spécifique; e, énergie interne spécifique; h, enthalpie spécifique; p, pression; u, vitesse; B, induction magnétique. La loi d'état $p = g(\tau, s)$ est soumise aux conditions écrites par H. Weyl : $g_\tau = -\tau^{-2}c^2 < 0$ (c est la célérité du son classique), $g_{\tau\tau} > 0$, $g_s > 0$. Nous désignons par α la célérité des ondes d'Alfven $\mu\alpha^2 = \mathrm{B}^2\tau$, et par a la célérité des faibles perturbations $a^2 = c^2 + \alpha^2$.

1. Dans le cas où $\eta = m = \lambda = 0$, on peut d'abord discuter la possibilité d'une onde de choc séparant deux états constants et généraliser la théorie due à H. Weyl dans le cas classique de la dynamique des gaz [2]. Les équations (1) s'écrivent

$$(2)\qquad \alpha^2\tau = 2\delta_0, \qquad p + \mathrm{M}^2\tau + \alpha^2(2\tau)^{-1} = p_0, \qquad 2h + \mathrm{M}^2\tau^2 + 2\alpha^2 = 2h_0,$$

δ_0, p_0, h_0 sont des constantes. Il peut y avoir choc si τ_1, p_1, α_1 et $\tau_1\mathrm{M} = u_1$ étant donnés et vérifiant (2), il existe une solution distincte vérifiant également (2). S'il en est ainsi,

$$(3)\qquad \mathcal{H}(\tau, p) \equiv h - h_1 - \frac{1}{2}(p - p_1)(\tau + \tau_1) - \delta_0(2\tau^2\tau_1^2)^{-1}(\tau_1 - \tau)^3 =$$

$$(4)\qquad \mathcal{C}(\tau, p; \mathrm{M}^2) \equiv p - p_1 - \mathrm{M}^2(\tau_1 - \tau) - \delta_0(\tau_1^{-2} - \tau^{-2}) = 0.$$

Supposant, par exemple, τ_1 et p_1 fixés ainsi que δ_0 (ou α_1^2), on discutera la compatibilité de (3) et (4) dans un plan (τ, p) : l'équation (3), $\mathcal{H} = 0$,

définit une courbe $(\mathcal{H})$ passant par le point A (τ_1, p_1), qui généralise la courbe d'Hugoniot. Pour une valeur de M fixée, $\mathfrak{T} = 0$ définit une courbe $(\mathfrak{T})$ passant également par A, qui sera dite « transversale ». On vérifie l'identité

$$(5) \qquad 2\,d\mathcal{H} = 2\,\mathrm{T}\,ds - (\tau_1 - \tau)\,[\,d\mathfrak{T} + (\tau_1 - \tau)\,d\mathrm{M}^2\,] - \mathfrak{T}\,d\tau,$$

par suite : *a. le long d'une transversale* ($\mathfrak{T} = 0$, M *fixé*) $\mathcal{H}$ *et* s *sont simultanément stationnaires.* Le long d'une telle courbe $(\mathfrak{T})$, en un point où s est stationnaire $(d^2 p/d\tau^2)_{\mathfrak{T}} = -6\,\partial_0\,\tau^{-4} = g_{\tau\tau} + g_s\,(d^2 s/d\tau^2)_{\mathfrak{T}}$, si bien que : *b. il ne peut exister sur une transversale qu'un seul point où* s *soit stationnaire; ce point correspond à un maximum de* s. De a et b suit : *c. une transversale ne peut couper* $(\mathcal{H})$ *qu'en un point au plus distinct de* A *et en un tel point* $(\mathcal{H})$ *et* $(\mathfrak{T})$ *ne peuvent être tangentes.* Par suite : *d.* M^2 *est un paramètre uniformisant pour la courbe* $(\mathcal{H})$ *et, le long de* $(\mathcal{H})$ $(ds/d\mathrm{M}^2)_{\mathcal{H}} \geq 0$. Le seul point de $(\mathcal{H})$ où l'égalité ait lieu est A ; en ce point $(ds/d\mathrm{M}^2)_{\mathcal{H}}$ s'annule comme $(\tau_1 - \tau)^2$. La transversale correspondante est tangente à $(\mathcal{H})$ en A et en ce point $(d\mathrm{M}^2/d\tau)_{\mathcal{H}} < 0$. Ainsi : *e.* $s - s_1$ *est un infiniment petit du troisième ordre en* $\mathrm{M}^2 - \mathrm{M}_1^2$ *ou en* $\tau_1 - \tau$. La branche

$$\mathrm{M}^2 > \mathrm{M}_1^2 = (\alpha_1^2 + c_1^2)\,\tau_1^{-2} \quad a_1^2\,\tau_1^{-2}$$

correspond à $s > s_1$, $u_1 > a_1$ autrement dit : *f. la vitesse de l'écoulement* amont *est supersonique.* Enfin on montre aisément :

$$\tau^2\,ds\,[\,2\,\mathrm{T} - (\tau_1 - \tau)\,g_s\,] = (\tau_1 - \tau)\,(a''^2 - a'^2)\,d\tau,$$

d'où l'on déduit : *g. la vitesse en aval du choc est subsonique.* On voit ainsi que toutes les propriétés classiques de la théorie des ondes de choc se généralisent au cas considéré ici.

2. Lorsqu'on tient compte des mécanismes de dissipation, c'est-à-dire lorsqu'on suppose m, λ, η non nuls, l'écoulement discontinu mis en évidence précédemment fait place à un écoulement continu régi par le système

$$(6)\quad \left\{\begin{array}{l} \eta\,\mathrm{B}_x = \mathrm{M}\left[\,\mathrm{B}\tau - (2\,\partial_0\,\mu)^{\frac{1}{2}}\,\right] = \mathrm{F}_1(\tau,\,\mathrm{T},\,\mathrm{B}),\\ \mathrm{M}\,m\,\tau_x = p + \mathrm{M}^2\tau + (2\,\mu)^{-1}\,\mathrm{B}^2 - p_0 = \mathrm{F}_2(\tau,\,\mathrm{T},\,\mathrm{B}),\\ \lambda\,\mathrm{T}_x = \mathrm{M}\left[\,e - \left(\dfrac{\mathrm{M}^2\tau^2}{2}\right) - 2\,\mu^{-1}\,\mathrm{B}\left(\mathrm{B}\tau - 2\,(2\,\partial_0\,\mu)^{\frac{1}{2}}\right) + p_0\,\tau - h_0\,\right] = \mathrm{F}_3(\tau,\,\mathrm{T},\,\mathrm{B}). \end{array}\right.$$

Les constantes d'intégration sont celles introduites en (2). Dans l'espace τ, T, B on désigne par (Σ_B), (Σ_τ), (Σ_T) les surfaces d'équation $\mathrm{F}_1 = 0$, $\mathrm{F}_2 = 0$, $\mathrm{F}_3 = 0$. Ces trois surfaces ont donc en commun deux points $\mathrm{P}_1(\tau_1,\,\mathrm{T}_1,\,\mathrm{B}_1)$ et $\mathrm{P}_2(\tau_2,\,\mathrm{T}_2,\,\mathrm{B}_2)$. Il s'agit d'examiner l'existence et l'unicité d'un arc de courbe intégrale de (6) ayant pour extrémités P_1 et P_2, x variant de façon monotone sur cet arc et prenant toutes les valeurs réelles.

On examine d'abord le comportement des intégrales au voisinage des points singuliers P_1 et P_2. Adoptant la méthode classique, on pose

$$\mathrm{B} = \mathrm{B}_i(1 + \mathrm{B}), \qquad \tau = \tau_i(1 + \tau), \qquad \mathrm{T} = \mathrm{T}_i(1 + \mathrm{T}) \qquad (i = 1, 2)$$

et le système linéarisé associé s'écrit

$$(7)\quad\left\{\begin{aligned}&\eta_1 u_1^{-1}\overline{B}'_1 = \overline{B} - \overline{\tau},\\ &m u_1 \tau_1 \overline{\tau}'_1 = \alpha^2 \overline{B} + \left[u_1^2 + \tau_1^2\left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_1\right]\overline{\tau} - \tau_1 T_1\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_1 \overline{T},\\ &\lambda \tau_1 T_1 u_1^{-1} \overline{T}'_1 = \left[\tau_1\left(\frac{\partial e}{\partial \tau}\right)_1 + p_1\tau_1\right]\overline{\tau} - T_1\left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_1 \overline{T};\end{aligned}\right.$$

les dérivées partielles de e et p sont calculées avec les variables indépendantes τ et T. On notera que $\tau[(\partial e/\partial \tau) + p]$ et $\tau T\,(\partial p/\partial T)$ sont des quantités positives égales et l'on cherche des solutions pour lesquelles $\overline{B}$, $\overline{\tau}$, $\overline{T}$ sont proportionnels à $\exp(rx)$. Sans entrer ici dans le détail des démonstrations nous énoncerons les résultats suivants : *au point* P_1, *la vitesse est supersonique, l'équation déterminant les valeurs de* r *a trois racines réelles positives et distinctes. Au point* P_2, *la vitesse est subsonique, l'équation en* r *admet une racine négative et deux racines positives.*

Le point P_1 est donc un nœud pour les courbes intégrales de (6) et il ne peut être atteint sur une telle courbe que pour des valeurs négatives de x de valeur absolue augmentant indéfiniment. De plus, on peut montrer que la tangente ordinaire aux courbes intégrales en P_1 (qui correspond à la plus petite des racines en r) est intérieure au trièdre formé par les plans tangents aux surfaces (Σ) passant par P_1. Le point P_2 est un col généralisé; des courbes intégrales passent par P_2, seule celle qui correspond à la racine négative en r est telle que P_2 soit atteint pour les valeurs infiniment grandes et positives de x; la tangente à cette courbe est intérieure au trièdre formé par les plans tangents aux surfaces Σ passant par P_2.

Reste à discuter l'existence effective d'un arc de courbe intégrale joignant P_1 à P_2, x variant de $-\infty$ à $+\infty$. Il s'agit donc de généraliser le résultat classique dans le cas purement dynamique ( ). On peut d'abord commencer par étudier le cas où $\eta_1 = 0$, cas où l'étude de D. Gilbarg [3] se généralise sans difficulté. Dans le cas général, on étudie le domaine connexe (ϖ) de l'espace défini par $F_1 > 0$, $F_2 < 0$, $F_3 > 0$; P_1 et P_2 sont situés sur la frontière de ce domaine. On montre que toute courbe intégrale de (6), orientée dans le sens des x croissants, qui a un point sur la frontière ($\overline{\varpi}$) de (ϖ), distinct des points P_1 et P_2, sort nécessairement de ce domaine. On en déduit que l'arc issu de P_2 qui pénètre dans (ϖ) passe nécessairement par P_1. L'existence et l'unicité de la « couche de choc » sont ainsi établies sous des conditions fort générales (en particulier sans hypothèse pour η_1, m, λ). On peut alors étudier les cas particuliers où certains de ces coefficients sont nuls.

[1] P. Germain, *Mém. Tech.*, nº 11, O. N. E. R. A., 1958.

[2] Le cas particulier d'un gaz parfait à chaleurs spécifiques constantes a fait l'objet d'une publication récente : G. S. Ludford, *J. Fluid Mech.*, 5, nº 1, 1959, p. 67-80.

[3] D. Gilbarg, *Amer. J. Math.*, 73, 2, 1951, p. 256-274.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Taux de consolidation de cristaux de fer.* Note (*) de M. **Bernard Jaoul** et Mme **Danièle Gonzalez**, transmise par M. Pierre Chevenard.

Les courbes de consolidation de cristaux de fer décarburés, préparés par écrouissage critique, sont linéaires, à partir d'un glissement d'environ 3 %, jusqu'à l'apparition de la striction. Ces pentes des courbes sont faibles et comparables à celles des cristaux cubiques à faces centrées dans la région du glissement facile.

Nous avons préparé, par la méthode de l'écrouissage critique (allongement de 3,8 % de polycristaux recuits sous vide, puis traitement de 50 h à 880° sous hydrogène) des cristaux de fer Armco décarburé (teneur en carbone $\sim$ 0,001 %) qui occupaient toute la partie utile d'éprouvettes de traction, permettant ainsi de définir leur courbe de traction.

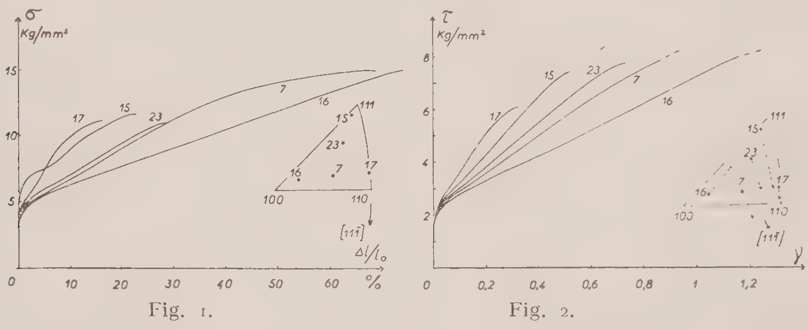


Fig. 1. — Courbes de traction, corrigées de la réduction de section, de cinq cristaux de fer.
Fig. 2. — Courbes de cisaillement déduites des courbes de traction de la figure 1 et déplacement de l'axe au cours de la déformation.

Étirés jusqu'à rupture ([1]), à vitesse lente, sur une micromachine de traction Chevenard munie de rotules pour permettre la rotation du réseau, ces échantillons ont donné des courbes de traction dont certaines sont représentées sur la figure 1. Leur comparaison nécessite de les ramener à la variation de la contrainte de cisaillement dans la direction de glissement en fonction du glissement lui-même, donc de connaître les éléments de glissement; ceux-ci ont été déterminés par la rotation du réseau, par l'observation micrographique des lignes de glissement et par les modifications de section des éprouvettes.

Nous avons constaté, dans tous les cas, qu'à quelques degrés près, le plan de glissement moyen était celui dans lequel la contrainte de cisaillement avait la plus forte valeur, en accord avec les observations de Steijn et Brick ([2]). Si λ_0 est l'angle de la direction de glissement $\langle 111 \rangle$ et de l'axe, la normale au plan de glissement fait l'angle $[(\pi/2) - \lambda_0]$ avec l'axe de traction et ce plan n'est donc pas défini cristallographiquement. La direction de glissement est généralement $[111]$ (*fig.* 1), sauf si l'axe a une

orientation voisine de [100], où la direction [111] se trouve mieux favorisée; la courbe en pointillé délimite les deux domaines d'orientation.

Tous les cristaux se sont déformés avec un seul système de glissement, malgré la traversée de zone symétrique au cours de la déformation (cas de l'éprouvette n° 16, *fig.* 2).

La scission critique peut être déduite de la limite élastique en traction par la relation : $\tau_0 = \sigma_0 (1/2) \sin 2\lambda_0$. Nous avons ainsi obtenu, pour tous les cristaux : $\tau_0 = 1,60 \pm 0,1$ kg/mm².

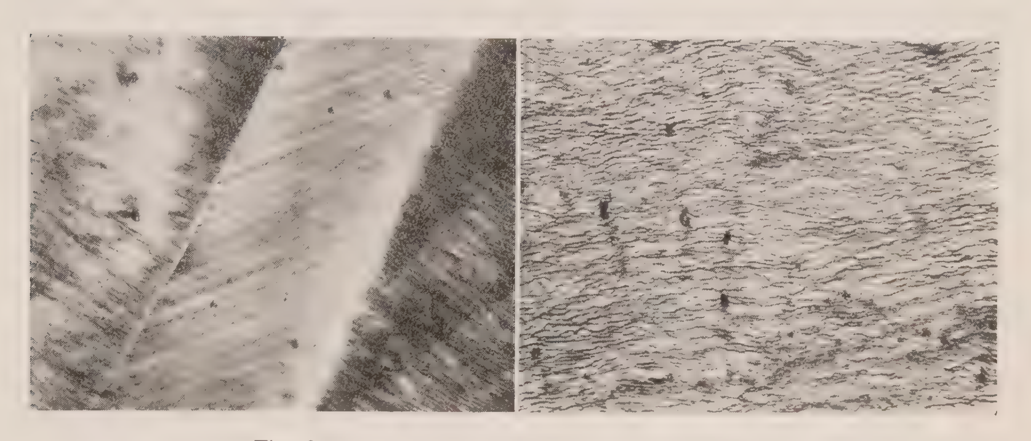


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Pliage dans l'éprouvette n° 15 allongée de 22 %. (G × 150.)
Fig. 4. — Lignes de glissement sur l'éprouvette n° 16 allongée de 74 %. (G × 150.)

Mais, au cours de la déformation plastique par glissement dans une seule direction, l'angle λ varie de $d\lambda = (dl/l) \operatorname{cotg} \lambda$, l étant la longueur de l'éprouvette à un stade quelconque de la déformation. Le rapport τ/σ varie donc, au cours de la déformation, suivant la relation

$$\frac{\tau}{\sigma} = \frac{1}{2} \sin 2\lambda = \frac{\sin \lambda_0}{1 + \frac{\Delta l}{l_0}} \sqrt{1 - \left(\frac{\sin \lambda_0}{1 + \frac{\Delta l}{l_0}}\right)^2}.$$

Cette fonction de l'allongement peut présenter un maximum si λ_0 est supérieur à 45°. Le passage de la courbe de traction à la courbe de cisaillement pourra donc entraîner des variations de forme importantes ([3]). On peut calculer de même la valeur du glissement total γ en fonction de λ_0 et de $\Delta l/l_0$; on obtient une relation compliquée, qui, cependant, varie peu avec λ_0.

La figure 2 représente les courbes de cisaillement déduites des courbes de traction par ces relations. Il est à remarquer que le « glissement facile apparent » de l'éprouvette n° 15 est simplement dû à des conditions géométriques, l'anomalie disparaissant dans les courbes corrigées ([4]).

Après une petite portion parabolique faisant suite à la limite élastique, les courbes sont droites tant que la déformation des éprouvettes est homogène; cependant, en fonction de l'orientation le taux de scission varie

entre G/1300 et G/400, le module de cisaillement dans la direction de glissement étant pris égal à 6 100 kg/mm² ([5]).

Ces variations sont dues au développement d'hétérogénéités de déformation. La figure 3 représente un des pliages de l'éprouvette n° 15 : celui-ci correspond à une zone où un autre système de glissement s'est développé dès le début de la déformation; la forte désorientation à la limite du pliage conduit au même effet qu'un joint; un bicristal à joint longitudinal a d'ailleurs donné la même courbe de consolidation. La figure 4 représente la surface de l'éprouvette n° 16 après un allongement de 70 % : aucune hétérogénéité importante n'apparaît si ce n'est des micropliages.

Le taux de consolidation de cette éprouvette, inférieur à 5 kg/mm² est supérieur à celui qu'on observe dans les hexagonaux ([6]), mais est analogue à celui que nous avions observé dans l'aluminium raffiné ([7]), déformé avec un seul système de glissement, au début de la déformation, c'est-à-dire à l'origine du « glissement facile ».

On peut donc admettre que le fer se comporte de la même manière, mais que le domaine de « glissement facile » se poursuit jusqu'à la rupture, la formation de barrières de Cottrell, source de consolidation dans les cubiques à faces centrées, n'étant pas possible dans les cubiques centrés ([8]).

(*) Séance du 23 mars 1959.

([1]) Pour toutes les éprouvettes, la rupture est due à l'instabilité en traction.

([2]) R. P. Steijn et R. M. Brick, *Trans. A. S. M.*, 46, 1954, p. 1406.

([3]) Dans les cristaux cubiques à faces centrées, cet effet est négligeable.

([4]) A. N. Holden et F. W. Kunz (*Acta Met.*, 1, 1953, p. 495), avaient observé cette baisse du taux d'écrouissage sur des cristaux de fer carburé d'orientation voisine de ⟨111⟩ et l'avaient attribué aux bandes de déformation.

([5]) E. Schmid et W. Boas, *Kristallplastizität*, Berlin, 1935, p. 202.

([6]) K. Lucke, G. Masing et K. Schroder (*Z. Metallk.*, 46-11, 1955, p. 792), indiquent, pour le zinc déformé à — 138°, un taux de 700 g/mm², soit G/7 000.

([7]) B. Jaoul, *J. Mech. Phys. Solids*, 5, 1957, p. 95.

([8]) J. Friedel, *Les Dislocations*, Gauthier-Villars, 1956, p. 92.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Vitesse du son dans les mélanges eau-acétone, mesurée par une méthode de résonance.* Note (*) de MM. **Constantin Sălceanu**, et **Mircea Zăgănescu**, transmise par M. Pierre Chevenard.

Les mesures de la vitesse de l'ultrason dans les mélanges eau-acétone ont été effectuées par plusieurs auteurs ([1]). Pour les fréquences plus réduites, c'est-à-dire dans le domaine des ondes appartenant à l'échelle musicale, il manque, d'après nos connaissances, les mesures concernant la détermination de la vitesse du son dans ces mélanges.

Il nous a semblé intéressant d'appliquer la méthode de résonance de Bungetzianu (fréquence $N = 1315$ vibr/s) ([2]) dans le cas des mélanges eau-acétone, dans le but de comparer les résultats avec ceux obtenus avec l'ultrason et en même temps d'interpréter ces résultats à la lumière de nos considérations.

Pour cela, nous avons déterminé parallèlement le coefficient de compressibilité des mélanges eau-acétone (avec un dispositif entièrement métallique, dont la description sera publiée autre part), la tension superficielle et la densité des mêmes mélanges.

Le tableau suivant, résume les valeurs obtenues dans chaque cas. Les mesures ont été effectuées à la température de 21° C.

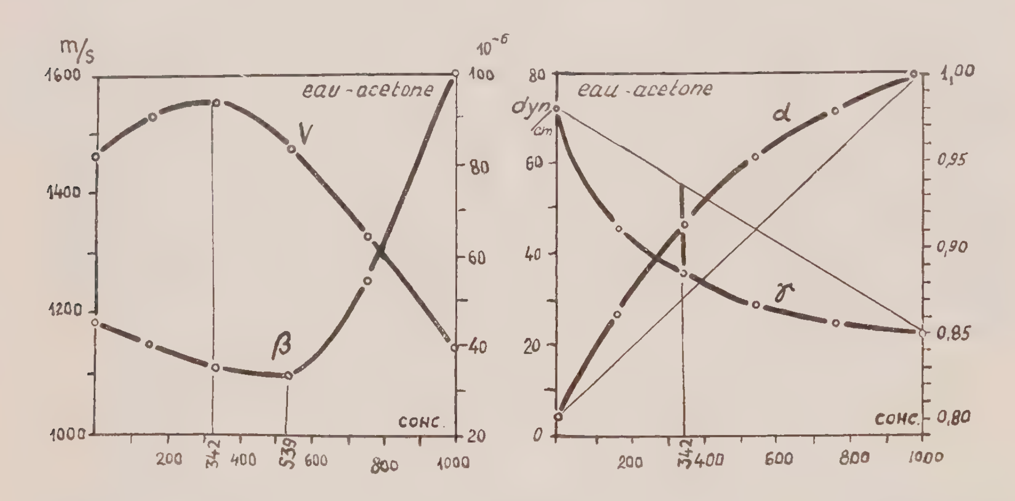
Grammes d'acétone dans 1 000 g de mélange.	Élévation de température du mélange (°C).	coefficient β (kg/cm²).	Tension superficielle (dyn γ/cm²).	Densité *d*.	vitesse du son (m/s).
eau..............	–	46.10^{-6}	72,5	1	1470
163..............	5,2	41	45,8	0,977	1537
342..............	7,3	36	35	0,950	1561
539..............	6,8	34	29,2	0,912	1481
757..............	2,5	55	26,3	0,860	1332
Acétone..........	–	101	23,2	0,798	1150

Les courbes tracées représentent l'allure de toutes ces variations. On observe d'abord que le maximum de l'élévation de la température au moment de la préparation du mélange eau-acétone, correspond au maximum de la vitesse du son dans le mélange. Ce dernier maximum ne correspond pas au minimum du coefficient de compressibilité, β, du mélange. L'explication de ce décalage est donnée par l'allure de la courbe des densités. En effet, le produit (β, *d*) de la formule de Newton montre son minimum vers les concentrations plus faibles et déplace vers la gauche le maximum de la vitesse du son.

Quant à l'explication que Rao et Ramachandra donnent au maximum de la vitesse du son dans le mélange eau-acétone, nous ne sommes pas d'accord ([3]) avec l'hypothèse de la *dissociation* du complexe $(H_2O)_3$ dans des complexes plus simples, sous l'influence de l'acétone. Dans ce but,

nous avons tracé la courbe de la tension superficielle du mélange eau-acétone, qui montre une diminution de cette constante jusqu'à la concentration (342) qui correspond au maximum de la vitesse du son.

Or, un de nous a émis l'hypothèse que la tension superficielle est proportionnelle aux nombres de particules par unité de longueur [4]. Quand ce nombre diminue, la tension superficielle baisse. Une diminution de la tension superficielle correspond à un nombre plus petit de particules par unité de longueur. Cela ne peut convenir qu'en admettant l'hypothèse de l'*association* entre les molécules d'acétone et d'eau, association qui présente un maximum pour une concentration déterminée.



Dans un travail antérieur [5] concernant une relation entre la tension superficielle d'un liquide et son coefficient de compressibilité, un de nous a établi une constante de proportionnalité qui est la même pour l'eau que pour d'autres liquides, dont la formule d'Eötvös les considère comme non associés. Comme cette relation est basée sur la conception que la tension superficielle est proportionnelle aux nombres de particules par unité de longueur, on peut concevoir que seulement les liquides non associés peuvent satisfaire à cette condition. Cela est en opposition avec la formule d'Eötvös, qui considère l'eau comme ayant des molécules associées.

D'ailleurs, le travail de Morgan et Warren [6] qui représente à l'heure actuelle l'état de nos connaissances sur l'arrangement des molécules dans l'eau, repousse la notion de polyhydrol pour les molécules d'eau.

La concentration de 342 g acétone dans 1000 g de mélange eau-acétone, pour laquelle la température de ce mélange est maxima, représente le degré d'association maxima qui peut se former entre les molécules d'eau et d'acétone dans les conditions de notre travail.

(*) Séance du 23 mars 1959.

(1) L. Bergmann, *Der Ultraschall*, 1954, p. 418.

(2) D. Bungetzianu, *Résonance des liquides*, Bucarest, 1914.

(3) RAO-RAMASHANDRA, *Proc. Ind. Acad. Sc.* (A), 25, 1947, p. 190; *voir* aussi BERGMANN, *Der Ultraschall*, 1954, p. 421.

(4) C. SĂLCEANU, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 366.

(5) C. SĂLCEANU, *Z. Phys. Chem.*, (A), 187, 1940, p. 170-174.

(6) E. DARMOIS, *L'état liquide de la matière*, Paris, 1943, p. 283.

(Faculté de Physique et Mathématique, Timisoara, Roumanie.)

ASTRONOMIE FONDAMENTALE. — *Sur une simplification du calcul des éphémérides pour l'astrolabe impersonnel.* Note de M. **Jean Lagrula**, présentée par M. André Danjon.

Il est possible de réduire notablement (environ au tiers de sa durée pour un calcul « en simple ») le temps nécessaire à l'établissement des éphémérides pour l'astrolabe Danjon, en utilisant judicieusement les éphémérides antérieures. Le procédé proposé constitue en même temps un moyen de contrôle des calculs, qu'il n'est plus utile d'exécuter « en double ».

Le calcul des éphémérides constitue, pour un Service utilisant l'astrolabe Danjon, une servitude d'autant plus sérieuse que cet instrument permet de déterminer, au cours d'une nuit, la longitude et la latitude à quelques centièmes de seconde sexagésimale d'arc près; certes, on ne parvient à de tels résultats que grâce à l'observation d'un grand nombre d'étoiles : pour chacune d'elles, la précision est de l'ordre du dixième de seconde d'arc. Cependant, de peur d'ajouter aux erreurs inévitables une trop grande incertitude des éphémérides, on pousse le calcul de celles-ci au millième de seconde de temps. (A l'Observatoire de Paris, on envisage même, en vue de recherches spéciales, d'aller jusqu'à la décimale suivante, de façon à être tout à fait assuré de la milliseconde, ce qui n'est pas le cas actuellement : le dernier chiffre risque d'être altéré par des erreurs cumulées.)

Il est possible d'alléger considérablement ce fastidieux labeur : si les éphémérides ont été déterminées avec soin pour une année initiale, l'acquit ainsi obtenu permet d'abréger les calculs pour les années suivantes. Le succès de cette simplification est lié au fait que les termes à courte période de la nutation n'interviennent pas dans ces éphémérides, établies de 10 en 10 jours. Si l'on compare deux années consécutives n et $n+1$, on constate, en ce qui concerne les heures H de passage à l'almucantarat de 60°, que les différences $H_{n+1} - H_n$ représentent, pour une étoile donnée, une fonction très faiblement variable au cours de la période durant laquelle cet astre est observable; en conséquence, pourvu qu'on soit sûr de l'éphéméride H_n, il n'est pas nécessaire de calculer H_{n+1} de 10 en 10 jours; il suffit de le faire pour trois ou quatre dates et de procéder à une interpolation graphique au moyen de la courbe obtenue en joignant à vue les trois ou quatre points correspondants (on porte en abscisse les dates et en ordonnée $H_{n+1} - H_n$; on a affaire à une courbure faible, provenant presque exclusivement du terme principal de la nutation). Le gain de temps, sur un calcul complet « en simple », est de 70 % environ et le contrôle par un calcul « en double » devient inutile. Comme nous le verrons, la méthode peut être étendue aux années suivantes, sans limitation.

Ainsi qu'on peut le constater sur les exemples ci-contre, les écarts entre les résultats D obtenus par notre méthode, d'une part et ceux D_0 du calcul

complet, d'autre part, ne dépassent pas 2 ms et sont en moyenne nettement inférieurs à la milliseconde; cela prouve en particulier que les éphémérides initiales sont correctes : il s'agit de celles qui ont été calculées à l'Observatoire d'Alger (par deux équipes indépendantes) à l'occasion de l'Année Géophysique Internationale. L'erreur (cumulée) sur le dernier chiffre ne doit dépasser que rarement la milliseconde. Il faut faire exception pour quelques étoiles circumméridiennes qui présentent parfois des écarts de 3 ms. Mais dans ces cas, les différences *o-c* (observation-calcul) sont, au cours de la réduction, multipliés par un faible coefficient et l'incertitude de l'éphéméride reste, dans son influence finale, inférieure au centième de seconde d'arc.

Notre documentation ne porte que sur les années 1957 (incomplète), 1958 et 1959; mais il est facile de montrer que la méthode a une durée de validité illimitée : les calculs de 1958 peuvent servir non seulement pour 1959, mais pour 1960, 1961, etc. En effet, nos H_n sont déterminés à partir des coordonnées équatoriales α_n et δ_n publiées chaque année dans *Apparent places of fundamental stars* (A. P. S.). D'ailleurs, comme l'a remarqué M. Bernard Milet, il est plus expéditif, pour les quelques valeurs H_{n+i} que nous calculons effectivement, d'employer là encore un processus différentiel, portant sur les petits nombres $\Delta\alpha = \alpha_{n+i} - \alpha_n$, $\Delta\delta = \delta_{n+i} - \delta_n$, obtenus à vue par comparaison des tomes n et $n+i$ des A. P. S.; on en déduit $\Delta H = H_{n+i} - H_n$.

Le tableau A concerne les ascensions droites A. P. S. de l'étoile α *Andromède*; il comporte, pour 1941, les différences premières de 15 intervalles décadaires successifs, et pour les années suivantes, les écarts des différences premières correspondantes par rapport à celles de 1941. Quelques remarques s'imposent : en constatant combien 1959 ressemble à 1941, on note l'influence très largement prédominante du terme principal de la nutation; à la longue cependant la précession différentielle intervient; en outre, dans certains cas, encore très rares, les A. P. S. tiennent compte de mouvements stellaires orbitaux; enfin, comme l'a remarqué M. Bernard Guinot, la courbe représentant le terme de l'aberration annuelle subit une légère déformation à cause des décalages entre l'année civile et l'année sidérale. (Il en est de même pour des termes moins importants, les termes solaires de la nutation.) A une année bissextile, de millésime $4n$, correspond une diminution, à une année post-bissextile $(4n+1)$ une augmentation de nos différences premières, comme on peut le constater en effectuant leurs sommes par colonnes et les différences successives de ces sommes.

Quoi qu'il en soit, nous allons déterminer les ascensions droites 1950 à l'aide de quatre d'entre elles et des ascensions droites 1941 (le choix de ces années représente le cas le plus défavorable); au tableau B, on trouve en première colonne les ascensions droites 1941, en deuxième colonne leurs différences premières, en cinquième colonne les ascensions droites 1950 que nous allons obtenir (les quatre valeurs soulignées sont tirées des

A. P. S.), en huitième colonne les différences d'ascensions droites D (1950-1941), en neuvième colonne, D — D_1 (D_1 correspondant à la première ligne). D est presque une fonction linéaire du temps; par rapport à une progression arithmétique qui nous donnerait 90 au lieu de 89, 180 au lieu de 177 et 270 au lieu de 269, nous avons les écarts 0, — 1, — 3 et — 1 ms (colonne 10), qui, portés sur la courbe 1950-1941, fixent les dates des décrochages (17 ou 19 au lieu de 18); d'où la colonne 3 (écarts 1950-1941 des différences premières), puis la colonne 4 (différences premières 1950) qui permet de compléter la colonne 5, et par comparaison avec la colonne 6 (valeurs A. P. S. des ascensions droites 1950) d'obtenir les écarts imputables à notre méthode : ils sont nuls ou égaux à ± 1 ms. Ce procédé, plus long à exposer qu'à pratiquer, s'applique aussi bien aux heures de passage à l'almucantarat qu'aux ascensions droites et aux déclinaisons. Il faut signaler que 20 % de nos étoiles ne figurent pas aux A. P. S.; les calculs économisés sont alors particulièrement longs.

De telles simplifications, fondées sur la recherche de faibles modifications de résultats antérieurs, perdront de leur intérêt lorsque nous disposerons, pour nos éphémérides, de machines à calculer électroniques; d'autre part, si l'on a en vue une précision nettement meilleure que la milliseconde, ce qui nécessite une décimale supplémentaire, il faut employer, même dans les cas où les différences premières varient peu, la méthode du tableau B, mettant en évidence des fluctuations rapportées à une approximation linéaire.

(*Observatoire d'Alger.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Essai de détermination de la pression dans les taches solaires.* Note (*) de M. **Georges Laborde**, présentée par M. André Danjon.

L'étude spectroscopique des taches et de la photosphère nous a conduit, à partir des largeurs équivalentes de raies de la molécule C_2, à une estimation de la pression dans la tache.

Nous avons utilisé les tables de dissociation de C. de Jager et L. Neven [1] sur les abondances des molécules diatomiques dans les atmosphères stellaires. La largeur équivalente W d'une raie faible se met sous la forme

$$W = \mathrm{Cte}\int \psi \frac{G}{\chi}\, d\tau, \qquad \text{avec} \quad \psi = \frac{e^{-\frac{F'' hc}{kT}}\, P(C_2)}{T^{\frac{3}{2}} P} \qquad \text{et} \qquad \chi = k(\theta)\, P_e.$$

Le rapport de la largeur équivalente W dans la photosphère à la largeur équivalente W′ dans la tache est assimilé au rapport $(\psi/\chi)/(\psi'/\chi')$ pour $\tau = 0{,}04$, valeur estimée de la profondeur optique effective à laquelle se forment les raies de C_2. (Les quantités se rapportant à la tache sont affectées d'un accent.)

Par suite

$$(1) \qquad \log W - \log W' = \log \frac{\psi}{P_e} - \log \frac{\psi'}{P_{e'}} - \log k + \log k',$$

d'autre part

$$(2) \qquad \log \frac{\psi}{P_e} = \log \frac{\frac{P(C_2)}{P}}{P_e} - \frac{3}{2}\log T - \frac{0{,}625\, BJ(J+1)}{T}.$$

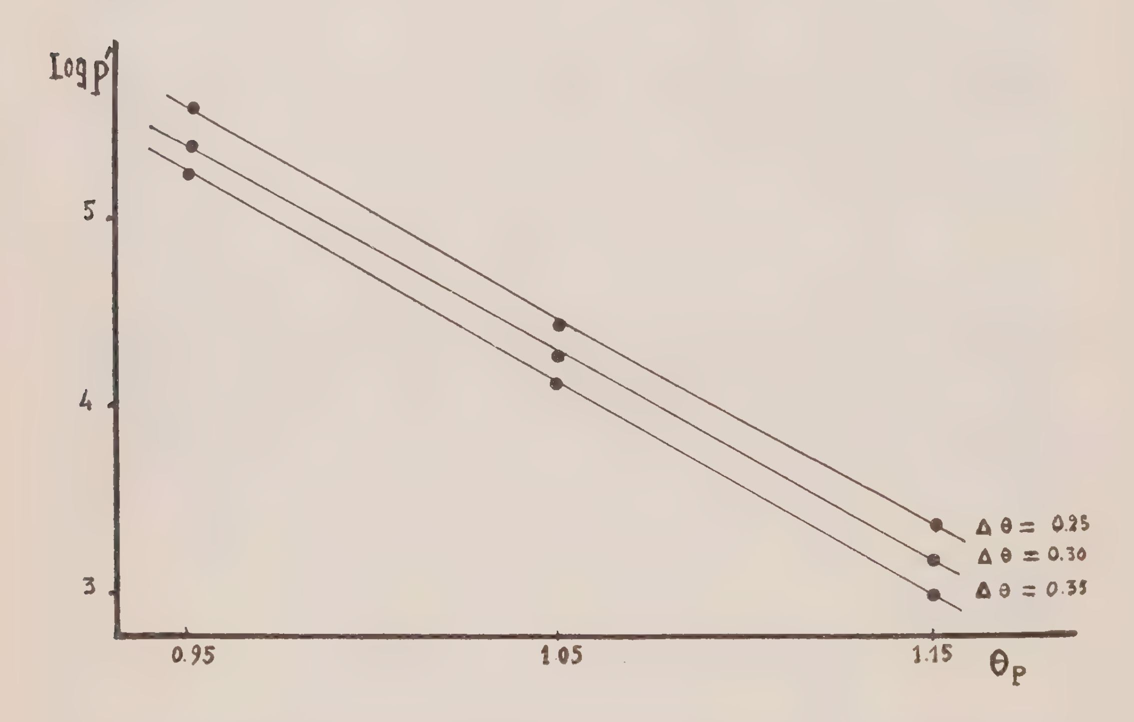
L'équation (2) écrite pour la photosphère permet le calcul de ψ/P_e et ensuite l'équation (1) celui de $\psi'/P_{e'}$. L'équation (2) écrite alors pour la tache donne la valeur de $\{[P(C_2)/P]/P_e\}'$. C'est cette valeur qui, à partir du travail signalé plus haut de C. de Jager et L. Neven, fournit le résultat que nous avons en vue.

La pression obtenue par cette voie semble dépendre peu de la température dans la tache (ou de $\theta' = 5\,040/T'$), mais par contre assez sensiblement de la température dans la photosphère.

Le graphique (*fig.* 1) donne la relation entre θ et $\log P'$ pour les trois valeurs de $\Delta\theta$, 0,25, 0,30, 0,35.

Étude de l'assombrissement pour les molécules C_2 *et* MgH. — C'est cette dépendance étroite de la pression dans la tache vis-à-vis de la loi de température adoptée pour la photosphère, qui a fait apparaître la nécessité de préciser cette dernière. A cet effet nous avons étudié la variation centre-bord des largeurs équivalentes des raies de C_2 et de MgH. Nous avons essayé cinq modèles photosphériques pour rendre compte au mieux des

observations : celui de Athay, Menzel, Pecker, R. N. Thomas [2], ceux de Pagel, Vitense, Michard, et un modèle dont la température minimum est de l'ordre de 3 500°, voisin de celui de E. Böhm-Vitense. Le premier fournit un accord satisfaisant pour MgH. Par contre, en ce qui concerne la molécule C_2, il laisse persister un gros désaccord entre les courbes d'assombrissement observée et calculée, tout en demeurant le moins défavorable parmi les modèles utilisés : au bord du Soleil les largeurs équivalentes calculées sont plus grandes que les largeurs équivalentes observées, ce qui



dénoterait dans les couches superficielles une abondance en C_2 plus faible que celle prévue. Cependant un doute s'introduit, dû à la grande incertitude avec laquelle le potentiel de dissociation de C_2 est connu. Le calcul initial ayant été fait avec $D_0^0(C_2) = 6,7$ eV, il a été repris avec la valeur 4,35 : le résultat s'en est trouvé amélioré mais de façon très insuffisante. Des inhomogénéités dans les couches supérieures de la chromosphère pouvaient être susceptibles aussi de fournir une explication : nous avons essayé le modèle à trois températures de Böhm [3]; là encore, amélioration indéniable, mais toujours insuffisante.

Influence possible de molécules triatomiques. — Nous avons cherché également si des molécules triatomiques ne pourraient pas jouer un rôle non négligeable, particulièrement celles formées à partir de C_2, et s'il ne devrait pas être tenu compte de réactions telles que

$$C_2 + H \rightleftharpoons C_2H$$
$$C_2 + C \rightleftharpoons C_3.$$

Le calcul des constantes de dissociation K relatives aux molécules envisagées et une méthode analogue à celle utilisée pour H_2O par C. de Jager et L. Neven dans le travail déjà cité, montrent que la formation de C_3 par le processus précédent est négligeable. Cette molécule ne semble donc pas devoir être retenue, tout au moins tant qu'on la considère comme apparaissant à partir de la réaction envisagée. Par contre les ordres de grandeur obtenus en étudiant la deuxième réaction — et compte tenu toujours des incertitudes sur les valeurs de $D_0''(C_2)$ et $D_0''(C_2H)$ — pourraient être de nature à expliquer le désaccord; la pression élevée de l'hydrogène en particulier, constitue dans ce cas une circonstance très favorable.

Conclusion. — Si la molécule C_2 semble bien avoir un comportement anormal, il n'apparaît pas qu'il soit impossible de l'expliquer. Certaines connaissances théoriques — abondances, potentiels de dissociation, constantes de dissociation — sont actuellement insuffisantes. Quant aux observations, bien qu'imparfaites, elles ne sauraient être incriminées seules. Indiquons à ce sujet que la courbe d'assombrissement observée pour C_2 est très sensiblement analogue à celle obtenue par Ch. et J. C. Pecker pour la même molécule (4).

Malgré les difficultés signalées, il semble raisonnable néanmoins de retenir le modèle de Athay, Menzel, Pecker et Thomas. D'ailleurs, en utilisant un modèle photosphérique voisin, Newkirk (5) a obtenu des résultats satisfaisants pour l'étude de l'assombrissement de la molécule CO. Nous arrivons ainsi au résultat suivant : à la profondeur optique moyenne où se forment les raies de C_2, les pressions dans la tache et dans la photosphère sont du même ordre de grandeur.

(*) Séance du 23 mars 1959.
(1) *Mém. Soc. Roy. Sc. Liège*, (4), 18, 1957, p. 357.
(2) *Ap. J., Suppl.*, 1, nº 12, 1955, p. 505.
(3) *Z. Astrophys.*, 35, 1954, p. 179.
(4) *Ann. Astro.*, 12, 1949, p. 197.
(5) *Astrophys. J.*, 125, 1957, p. 571.

RELATIVITÉ. — *Principe d'une théorie unitaire. Interprétation basée sur l'emploi d'un espace fibré.* Note (*) de M. **Marcel Lenoir**, présentée par M. Louis de Broglie.

Définition de l'espace fibré $\bar{\mathcal{E}}(V_n)$ subordonné à l'espace fibré $\mathcal{E}(V_n)$ des repères affines d'une variété différentielle V_n. Étude de la matrice $\overset{*}{\omega}_U$, généralisation de la matrice $\bar{\omega}_U$ de la connexion affine définie sur $\mathcal{E}(V_n)$. Forme de courbure associée à $\overset{*}{\omega}_U$. Application à la théorie unitaire du champ. Extension du groupe relativiste. Formation des équations du champ. Examen de quelques cas particuliers.

1. Considérons une variété différentielle V_n, l'espace fibré principal $E(V_n)$ des repères R_x de V_n et une connexion linéaire sur V_n définie, par rapport à un recouvrement de V_n dont les voisinages U sont munis de repères, par une matrice ω_U.

L'ensemble $\bar{\mathcal{E}}(V_n)$ des repères affines $S_U(R_x, \vec{\xi}_x)$, relatifs aux différents points n de V_n dont l'origine est un vecteur $\vec{\xi}_x$ quelconque mais déterminé de R_x, est un espace fibré principal dont la base est V_n et dont le groupe structural est un sous-groupe γ du groupe affine de l'espace à n dimensions [1].

$\bar{\mathcal{E}}(V_n)$ est un espace fibré principal subordonné à l'espace fibré $\mathcal{E}(V_n)$ des repères affines de V_n si A^U_V est la matrice de passage de R_x à R'_x pour $x \in U \cap V$, ce groupe γ, isomorphe à $Gl(n, R)$, est représenté par la matrice

$$B^U_V = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & A^U_V \end{pmatrix}. \tag{1.1}$$

Désignons par $S_U(x)$ et $S_V(x)$ les repères affines définis dans U et V pour $x \in U \cap V$. Nous avons

$$S_V(x) = S_U(x)\, B^U_V. \tag{1.2}$$

Chaque section locale de $E(V_n)$ définissant une section locale de $\bar{\mathcal{E}}(V_n)$ les matrices

$$\bar{\omega}_U = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \omega_U \end{pmatrix} \tag{1.3}$$

vérifient la relation

$$\bar{\omega}_V = B^{-1U}_V\, \bar{\omega}_U\, B^U_V + B^{-1U}_V\, dB^U_V. \tag{1.4}$$

2. Désignons par m_U, p^U et q trois 1-formes définies sur $E(V_n)$, m_U étant covariante, p^U contravariante et q à valeurs scalaires.

La matrice

$$\overset{*}{\omega}_U = \begin{pmatrix} q & p^U \\ m_U & \omega_U \end{pmatrix} \tag{2.1}$$

ne représente pas une connexion affine, mais elle vérifie la relation (1.4) quelles que soient les formes q, m_U et p^U.

Par un calcul classique on déduit des équations (1.2) et (1.4) que

(2.2) $$\Omega^*_{\mathrm{U}} = d\omega^*_{\mathrm{U}} + \omega^*_{\mathrm{U}} \wedge \omega^*_{\mathrm{U}}$$

satisfait à

(2.3) $$\Omega^*_{\mathrm{V}} = \mathrm{B}^{-1}{}^{\mathrm{U}}_{\mathrm{V}}\, \Omega^*_{\mathrm{U}}\, \mathrm{B}^{\mathrm{U}}_{\mathrm{V}}.$$

Les matrices (Ω^*_{V}) définissent donc sur $\bar{\mathcal{E}}(\mathrm{V}_n)$ une 2-forme tensorielle qui généralise la forme de courbure de $\mathrm{E}\,(\mathrm{V}_n)$. Les éléments $\Omega^{*\alpha}{}_{\beta}$ de cette matrice permettent de définir un tenseur de courbure généralisé $\mathrm{R}^{*\alpha}{}_{\beta,ij}$

(2.4) $$\Omega^{*\alpha}{}_{\beta} \equiv \frac{1}{2}\,\mathrm{R}^{*\alpha}{}_{\beta,ij}\,(dx^i \wedge dx^j).$$

Posons, en coordonnées locales,

(2.5) $$m_{\mathrm{U}} = m_{jl}\,dx^l, \qquad p^{\mathrm{U}} = p^i{}_l\,dx^l, \qquad q = q_l\,dx^l, \qquad \omega_{\mathrm{U}} = \Gamma^i_{jl}\,dx^l.$$

Nous obtenons

(2.6) $$\left\{\begin{aligned} \overset{*}{\mathrm{R}}{}^0{}_{0,kl} &\equiv \partial_k q_l - \partial_l q_k + m_{ik}p^i_l - m_{il}p^i_k, \\ \overset{*}{\mathrm{R}}{}^i{}_{0,kl} &\equiv \partial_k p^i{}_l - \partial_l p^i{}_k + \Gamma^i_{jk}p^j_l - \Gamma^i_{jl}p^j{}_k + p^i{}_k q_l - p^i_l q_k, \\ \overset{*}{\mathrm{R}}{}^0{}_{j,kl} &\equiv \partial_k m_{jl} - \partial_l m_{jk} + m_{ik}\Gamma^i_{jl} - m_{il}\Gamma^i_{jk} + q_k m_{jl} - q_l m_{jk}, \\ \overset{*}{\mathrm{R}}{}^i{}_{j,kl} &\equiv (\partial_k\Gamma^i_{jl} - \partial_l\Gamma^i_{jk} + \Gamma^i_{hk}\Gamma^h_{jl} - \Gamma^i_{hl}\Gamma^h_{jk}) + p^i{}_k m_{jl} - p^i{}_l m_{jk}. \end{aligned}\right.$$

Désignons par $\mathrm{R}^i{}_{j,kl}$ le tenseur de courbure de ω_{U}

$$\mathrm{R}^i{}_{j,kl} \equiv (\partial_k\Gamma^i_{jl} - \partial_l\Gamma^i_{jk} + \Gamma^i_{hk}\Gamma^h_{jl} - \Gamma^i_{hl}\Gamma^h_{jk})$$

et posons

$$\overset{*}{\mathrm{R}}_{jl} = \overset{*}{\mathrm{R}}{}^i{}_{j,il}, \qquad \overset{*}{\mathrm{R}}_{0l} = \overset{*}{\mathrm{R}}{}^i{}_{0,il};$$

nous obtenons les formules

(2.7) $$\left\{\begin{aligned} \overset{*}{\mathrm{R}}{}^i{}_{j,kl} &\equiv \mathrm{R}^i{}_{j,kl} + p^i{}_k m_{jl} - p^i{}_l m_{jk}, \\ \overset{*}{\mathrm{R}}_{jl} &\equiv \mathrm{R}_{jl} + p^i{}_i m_{jl} - p^i{}_l m_{ji}, \\ \overset{*}{\mathrm{R}}_{0l} &\equiv \partial_i p^i_l - \partial_l p^i{}_i + \Gamma^i_{ji}p^j_l - \Gamma^i_{jl}\,p^j_i + p^i_i\,q_l - p^i_l\,q_i \end{aligned}\right.$$ ([5]).

Appliquons la théorie précédente à la théorie unitaire en supposant $n = 4$.

3. *a.* Le tenseur fondamental $g^{\alpha\beta}$ se transforme suivant la loi

(3.1) $$g^{\alpha'\beta'} = g^{\alpha\beta}\,\mathrm{B}^{\alpha'}_{\alpha}\,\mathrm{B}^{\beta'}_{\beta}.$$

Ses composantes g^{00}, g^{0i}, g^{i0}, g^{ij} constituent respectivement un scalaire, deux vecteurs et un tenseur définis sur $\mathrm{E}\,(\mathrm{V}_n)$.

b. Les transformations (1.4) et (3.1) constituent un groupe.

Les transformations qui conservent le parallélisme sur $\mathrm{E}\,(\mathrm{V}_n)$

(3.2) $$(\overline{\overset{*}{\omega}{}^{\alpha}_{\beta}}) = (\overset{*}{\omega}{}^{\alpha}_{\beta}) + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \delta^i_j \mathrm{A}_l \end{pmatrix}, \qquad \overline{g^{\alpha\beta}} = g^{\alpha\beta}$$

forment un groupe. Si l'on suppose que m_{U}, p^{U} et q dépendent de Γ^i_{jl} il

convient d'ajouter des termes complémentaires dans la dernière matrice de (3.2).

L'ensemble de (3.1), (3.2) et (1.4) constitue une extension du groupe relativiste [2].

c. L'intégrale d'action

$$\text{(3.3)} \qquad \mathrm{I} = \int \overset{*}{\mathrm{R}}_{\alpha j}\, \mathcal{G}^{\alpha j}\, d\tau, \qquad \mathcal{G}^{\alpha j} = \sqrt{-g}\, g^{\alpha j} \qquad (g = \text{dét}\, g_{\alpha\beta})$$

est invariante dans le groupe relativiste unitaire à condition que les variables vérifient, *a priori*, la condition

$$\text{(3.4)} \qquad 2\,\partial_j \mathcal{F}^{ij} + p^i{}_l \mathcal{G}^{0l} - \mathcal{G}^{0i} p^l{}_l = 0, \qquad \text{avec} \quad 2\mathcal{F}^{ij} = \sqrt{-g}\,(g^{ij} - g^{ji}).$$

d. Les équations du champ s'obtiennent en appliquant le principe variationnel à l'intégrale I, après avoir précisé les hypothèses faites sur $\omega^\alpha{}_\beta$.

Supposons $a_k \equiv 0$, $g^{00} \equiv 1$.

1° Si $g^{i0} \equiv g^{0i} \equiv 0, \quad \partial^i{}_j = p^i{}_j, \quad m_{ij} \equiv 0,$

nous obtenons les équations de la théorie d'Einstein-Schrödinger.

2° Si $g^{i0} \equiv g^{0i} \neq 0, \quad p^i{}_j = \partial^i{}_j, \quad m_{ij} \equiv 0,$

nous obtenons les équations de Mme M.-A. Tonnelat [3].

3° Si $g^{i0} \equiv g^{0i} \equiv 0, \quad p^i{}_j = \partial^i{}_j, \quad m_{jl} \equiv -\dfrac{p^2}{3}\varphi_{jl} \quad (\varphi_{jl} = g_{[jl]}),$

nous obtenons les équations de M. W. B. Bonnor [4].

Nous nous proposons d'étudier ultérieurement les identités de Bianchi relatives à $\Omega^{\star\alpha}{}_\beta$ et d'autres systèmes d'équations obtenus en modifiant les éléments de $\overset{*}{\omega}_{\mathrm{U}}$.

(*) Séance du 2 mars 1959.

(1) A. Lichnerowicz, *Théorie globale des connexions*, p. 88.

(2) A. Einstein, *Louis de Broglie, Penseur et Physicien*, p. 332.

(3) Mme M.-A. Tonnelat, *La théorie du champ unifié*, p. 129.

(4) W. B. Bonnor, *Proc. Roy. Soc.*, 226, A, 1954, p. 366.

(5) Les indices $i, j, \ldots$ et tous les indices latins prennent les valeurs $1, 2, 3, \ldots, n$. Les indices $\alpha, \beta, \ldots$ et tous les indices grecs prennent les valeurs $0, 1, 2, 3, \ldots, n$.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Une généralisation de l'hypothèse des fluctuations aléatoires pour l'interprétation causale de la Mécanique ondulatoire des systèmes.* Note (*) de M. **João Andrade e Silva**, présentée par M. Louis de Broglie.

Une généralisation de l'hypothèse des fluctuations aléatoires de Bohm-Vigier est proposée; on montre qu'elle est bien adaptée à la représentation des systèmes dans l'espace physique précédemment présentée.

1. Dans une première Note ([1]) nous avons montré que l'hypothèse des fluctuations aléatoires, proposée par MM. Bohm et Vigier ([2]), devrait nécessairement être généralisée si nous voulions lui donner une forme valable pour les systèmes de particules. En nous appuyant sur ces analyses (et notamment sur les modèles hydrodynamiques qui y sont développés) nous examinerons maintenant comment procéder à cette généralisation.

2. Nous représenterons un système de deux particules en interaction par deux fluides conservatifs et deux inhomogénéités et nous supposerons que sur ces fluides agissent des potentiels perturbateurs; comme dans le cas d'une seule particule, le postulat des fluctuations aléatoires généralisé équivaudra à l'ensemble des hypothèses faites sur l'existence et les effets de ces potentiels perturbateurs. Et, étant donné que nous voulons un énoncé qui se réduise à celui de Bohm-Vigier dès que les interactions s'annulent, il est bien évident que nous devons admettre dès le départ que les perturbations modifient profondément et d'une façon imprévisible les mouvements des inhomogénéités.

Or, comme nous l'avons montré auparavant, dès que la position des inhomogénéités devient indéterminée, le système ne pourra être représenté que par une famille (à deux paramètres vectoriels) de couples de fluides corrélés. En présence de fluctuations la description du système par une famille de couples de fluides est, certes, une représentation « maximale ». D'autre part, un potentiel supplémentaire fera passer, en général, d'une famille de couples de fluides à une autre. Dans ces conditions, nous ne pourrons plus supposer (comme dans le cas d'une seule particule) que « le mouvement moyen des fluides est insensible aux potentiels perturbateurs » mais nous avons certainement le droit d'admettre que la nature des fluctuations est telle que

A. le mouvement moyen des fluides est décrit par la famille de couples de fluides qui les représenteraient en absence de perturbations.

Nous avions déjà fait remarquer qu'il y avait une correspondance biunivoque entre les couples possibles de mouvements corrélés des inhomogénéités et les couples de fluides de la famille (pour une forme initiale des deux fluides bien déterminée). La condition b' de Bohm-Vigier qui

postule que « les inhomogénéités ont une probabilité non nulle de passer d'une ligne de courant (non perturbée) du fluide à n'importe quelle autre » se traduit ainsi dans ce nouveau contexte en disant que, à cause des fluctuations,

B. le système a une probabilité non nulle de passer d'un couple de fluides à n'importe quel autre de la même famille.

3. Si les interactions entre les particules s'annulent, chaque fluide deviendra indépendant de l'autre inhomogénéité; ainsi la famille de couples de fluides se décompose en deux familles distinctes, l'une pour chaque particule. Dans chacune, tous les éléments seront identiques du point de vue des fluides et ne se distingueront que par le fait qu'ils attribuent des positions différentes à l'inhomogénéité respective, chacun d'eux correspondant à une inhomogénéité qui se déplace sur une certaine ligne de courant bien déterminée. Et, dans ces conditions, si tous les éléments d'une famille représentent un même état bien déterminé du fluide, notre condition A se borne à exprimer que le mouvement moyen du fluide est son mouvement non perturbé (condition a) de Bohm-Vigier ; inversement, nous voyons bien que la seule généralisation acceptable de a est la condition A. De même, la condition B revient, en absence d'interactions, à postuler que les perturbations font passer l'inhomogénéité d'une ligne de courant à une autre; ici encore nous trouvons la seule transcription naturelle de la condition b de Bohm-Vigier.

4. Pour que ces considérations soient valables il est indispensable qu'elles disposent d'un support analytique correspondant. Nous allons montrer qu'il en est bien ainsi.

Par hypothèse (³) un système de deux particules est représenté par deux ondes continues (⁶) :

$$[illegible]\,(\vec{r},\ \vec{R},\ t)\ [illegible]$$

sur lesquels évoluent deux points materiels $\vec{R}(t)$. Ces ondes obéissent aux équations d'évolution

$$[illegible]$$

L'intégration du système (2), une fois données les conditions aux limites et la forme initiale des [illegible] des fonctions (4). Le théorème du guidage

$$[illegible]$$

fournit alors un système de six équations différentielles simultanées dont les solutions, mises sous la forme

$$\vec{R}_l = \vec{R}_l(t, \vec{R}_{l0}, \vec{R}_{k0}) \quad (4)$$

sont les mouvements des points matériels (les constantes d'intégration $\vec{R}_{l0}$ et $\vec{R}_{k0}$ étant, évidemment, ses positions initiales). L'introduction de (4) en (1) conduit à la détermination des ondes φ_i en chaque point de l'espace et à chaque instant

$$\varphi_i = f_i(\vec{r}, \vec{R}_{l0}, \vec{R}_{k0}, t). \quad (5)$$

Du point de vue qui nous intéresse la propriété essentielle de ce formalisme est la possibilité, dès que nous connaissons les formes initiales des φ_i, de déterminer explicitement les fonctions (5) — qui dépendent, bien entendu, des deux paramètres vectoriels $\vec{R}_{l0}$ et $\vec{R}_{k0}$. Et, puisque ces paramètres traduisent les positions initiales des points matériels, il est bien évident que, dès que ces positions sont inconnues, le système devra être représenté par une famille à deux paramètres vectoriels. Pour une certaine forme initiale des ondes, chaque paire de valeurs de $\vec{R}_{l0}$ et $\vec{R}_{k0}$ nous donne un mouvement des points matériels bien déterminé par les fonctions (4); nous voyons qu'il en résulte une correspondance biunivoque entre les couples d'éléments de la famille et les mouvements corrélés des deux points matériels. Passer d'une trajectoire à l'autre correspond à passer d'une position initiale à une autre et doit donc se traduire par le passage d'un couple d'éléments de la famille à un autre (condition B).

D'autre part, si nous introduisons dans les équations (2) un potentiel supplémentaire, les fonctions φ_i sous la forme (1) et, donc, sous la forme (5), seront modifiées. Autrement dit, la présence d'un potentiel perturbateur fait, en général, passer d'une famille de couples corrélés de fluides à une autre. La condition A correspond à une restriction nécessaire sur la nature des potentiels perturbateurs. Enfin le fait que les fonctions (1) ou (5) sont indépendantes des mouvements des points matériels assure que cette condition garde toujours son sens.

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) J. Andrade e Silva, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1785.

(2) D. Bohm et J.-P. Vigier, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 208.

(3) J. Andrade e Silva, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2018.

(*Institut Henri Poincaré.*)

THERMODYNAMIQUE. — *Propriétés thermodynamiques des cristaux mixtes d'halogénures d'argent.* Note de M. **Henri Chateau**, présentée par M. Paul Pascal.

Les principales études sur les cristaux mixtes d'halogénures d'argent ont porté sur les distances réticulaires et les densités (1). Quelques auteurs en ont déterminé les propriétés thermodynamiques, mais les résultats, fragmentaires, se rapportent uniquement au système ClAg-BrAg (2), (3) et ne suffisent pas pour la prévision des équilibres thermodynamiques.

Pour compléter les résultats déjà obtenus, nous avons déterminé l'enthalpie, l'enthalpie libre et l'entropie de cristaux mixtes des trois systèmes ClAg-BrAg, BrAg-IAg et ClAg-IAg, entre 25 et 70° C.

Nous nous bornerons à indiquer ici le principe général du travail et les résultats relatifs au système ClAg-BrAg. Les deux autres systèmes feront l'objet de publications ultérieures.

Lorsqu'un cristal mixte d'halogénures d'argent est plongé dans une solution aqueuse mixte d'halogénure alcalin, la composition de la phase liquide en équilibre avec le solide est une fonction bien déterminée de la composition du solide. Comme l'ont précisé Vaslow et Boyd (3), on peut écrire la relation

$$\frac{f_1}{f_2} = \frac{(X_1K)}{(X_2K)} \frac{x_2}{x_1} \frac{K_{X_1Ag}}{K_{X_2Ag}} \frac{\gamma_{X_1^-}}{\gamma_{X_2^-}},$$

où f_1 et f_2 sont les coefficients d'activité des halogénures d'argent dans la phase solide, (X_1K) et (X_2K) les concentrations des halogénures alcalins dans le phase aqueuse, x_1 et x_2 les fractions molaires des deux halogénures, K_{X_1Ag} et K_{X_2Ag} les produits de solubilité des deux sels d'argent.

La composition de la solution permet de calculer le rapport des coefficients d'activité f_1 et f_2.

Connaissant f_1/f_2 on détermine f_1 et par suite f_2, en mesurant la force électromotrice E de la pile :

$$Ag/X_1Ag - X_1K(m) // X_1K(m) + X_2K(n) + \text{cristal mixte}/Ag,$$

où n est la concentration de X_2K en équilibre avec le cristal mixte pour une concentration m de X_1K (X_1Ag étant plus soluble que X_2Ag). La pile ci-dessus ne présente pas de potentiel de jonction liquide car n est très petit devant m. E, indépendante de m, est égale à $RT/F \mathrm{Log}_e x_1 f_1$, d'où f_1. L'enthalpie libre de formation de 1 mol-g de solution solide est donnée par

$$\Delta G = RT(x_1 \mathrm{Log}_e f_1 + x_2 \mathrm{Log}_e f_2 + x_1 \mathrm{Log}_e x_1 + x_2 \mathrm{Log}_2 x_2).$$

L'enthalpie de formation ΔH des solutions solides est obtenue avec une bonne précision en considérant la déviation entre les distances réticulaires expérimentales et calculées pour une solution solide idéale. La variation

d'entropie ΔS est déduite de la relation classique

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S. \tag{2}$$

Système ClAg-BrAg. — Le chlorure et le bromure d'argent cristallisent dans le système cubique à faces centrées genre ClNa; leurs cristaux mixtes sont de même type. La maille *a* suit rigoureusement la loi de Végard [4] :

$$a(\text{Å}) = 5{,}5502 + 2{,}246.10^{-3}\,B,$$

où B est le pourcentage molaire de bromure d'argent.

L'analyse des résultats montre que pour une température donnée, les coefficients d'activité suivent les deux lois suivantes :

1° f_{BrAg} et f_{ClAg} prennent des valeurs égales pour des fractions molaires identiques (*fig.* 1);

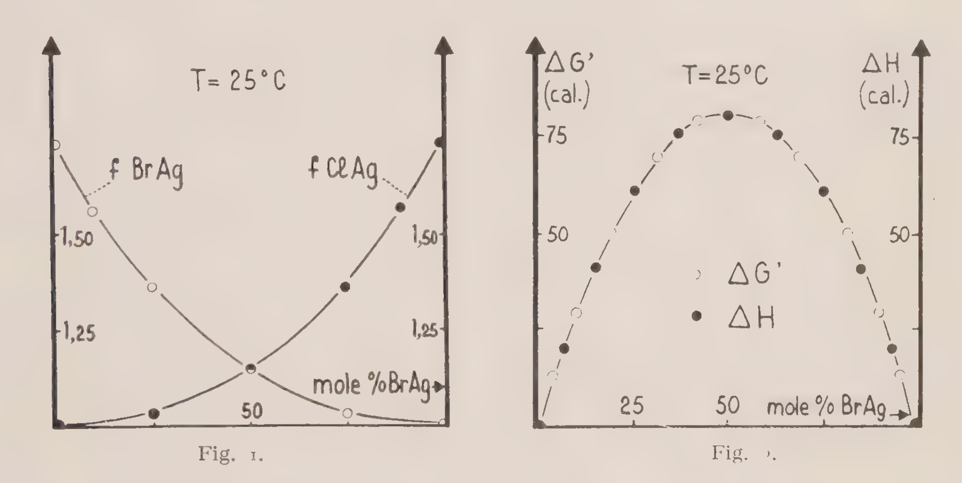


Fig. 1. Fig. 2.

2° On a $\mathrm{Log}_e f_{ClAg} = W x^2_{BrAg}/RT$, où W est une constante.

Par analogie avec les solutions liquides, on peut donc attribuer aux solutions solides de chlorure et de bromure d'argent les propriétés remarquables des solutions « strictement régulières ».

Ainsi, la formation de la solution solide réelle est accompagnée d'une variation d'entropie identique à celle qu'on obtiendrait en formant une solution solide idéale; la chaleur de formation ΔH doit alors être égale à l'enthalpie libre ΔG′ du passage de la solution idéale à la solution strictement régulière. La figure 2 représente, en fonction de la composition, les variations de ΔH déterminé à partir des données cristallographiques et l'enthalpie libre ΔG′ égale à

$$RT\,(x_{ClAg}\,\mathrm{Log}_e f_{ClAg} + x_{BrAg}\,\mathrm{Log}_e f_{BrAg})$$

Les deux courbes sont entièrement superposables, ce qui confirme les propriétés régulières des solutions solides.

La variation d'entropie calculée selon l'équation (2) est égale à celle

déduite de la mécanique statistique relative aux solutions idéales

$$\Delta S = R(x_{ClAg} \operatorname{Log}_e x_{ClAg} + x_{BrAg} \operatorname{Log}_e x_{BrAg})$$

Sa valeur maximale (— 2,59 cal/mole) correspond à une composition équimoléculaire en halogénures de la solution solide.

Ces solutions solides se forment avec absorption de chaleur toujours très faible (égale ou inférieure à 80 petites calories par mole). Un mélange pulvérulent de ClAg et de BrAg purs et secs doit donc constituer un système presque indifférent, d'où la nécessité d'élever considérablement la température du mélange (100-200°) pour obtenir un début de formation de cristaux mixtes au bout de plusieurs jours [1].

Si la miscibilité des sels ClAg et BrAg n'était pas complète, il devrait exister un domaine de démixtion. Les teneurs p_1 en chlorure et p_2 en bromure correspondant à la composition des deux phases seraient identiques, en raison de la symétrie, d'où $p_1 = p_2 = P$. Comme P doit être indépendant de la composition moyenne du mélange, on peut rechercher s'il existe une valeur de P pour laquelle ΔG présente un maximum; mais on trouve une valeur supérieure à 100 %, ce qui est impossible pratiquement. Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, on doit donc obtenir une seule phase, quelle que soit la composition du mélange, ce qui est bien en accord avec les résultats cristallographiques.

Remarque. — Le calcul montre que l'isomorphisme entre deux composés donnant des solutions solides strictement régulières n'est pas une condition suffisante pour obtenir une miscibilité en toutes proportions. Si la différence entre les mailles des réseaux cristallins purs est trop grande, l'endothermicité de la réaction serait telle que la variation d'énergie libre serait positive, ce qui est théoriquement impossible. Dans ce cas, on obtient deux phases solides.

(1) H. Chateau, M. C. Moncet et J. Pouradier, *Intern. Konfer. wiss. Phot. Köln*, 1956, p. 16, 20 et 23; *Sc. Ind. phot.*, [2], 27, 1956, p. 402; [2], 28, 1957, p. 41 et 89.
(2) E. D. Eastman et R. T. Milner, *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 444.
(3) F. Vaslow et G. E. Boyd, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4691.
(4) H. Chateau et M. C. Moncet (sous presse).

(*Laboratoire de Recherches Kodak-Pathé.*)

ACOUSTIQUE. — *Relation, dans les jets d'air à grande vitesse, entre la forme, les dimensions de la buse et la nature des émissions acoustiques.* Note de M. **François Canac** et Mlle **Marie Merle**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans de précédentes Notes [1], l'un de nous deux a montré comment, dans l'étude des jets d'air issus d'un ajutage convergent, on pouvait expérimentalement mettre en évidence des émissions sonores très aiguës, à longueurs d'onde liées à la pression génératrice.

Dans le cas d'un jet bidimensionnel (issu d'une buse rectangulaire) les longueurs d'onde croissent de façon continue quand la pression croît et il existe une longueur d'onde et une pression limite.

Dans le cas d'un jet de révolution (issu d'une buse circulaire) la croissance a lieu en gros comme précédemment, mais la courbe longueur d'onde-pression se fragmente en éléments successifs disposés en paliers. Il existe donc pour chacun des éléments une longueur d'onde maxima limite.

La présente Note est relative aux rapports entre ces longueurs d'onde limites et la forme de la buse.

Jets bidimensionnels. — Pour une pression donnée, les jets rectangulaires émettent des ondes dont la longueur croît avec la « hauteur » du rectangle de la section de sortie de l'ajutage, mais sont indépendantes de la « largeur » de celui-ci. Toutefois pour une hauteur donnée, la courbe longueur d'onde-pression s'arrête en un point d'autant plus reporté vers les hautes pressions que la largeur de la buse est plus grande. En d'autres termes, en faisant croître la pression, les longueurs d'onde émises augmentent jusqu'à ce que la demi-longueur d'onde soit égale à la largeur de la buse. Celle-ci joue ainsi le rôle de filtre de fréquence passe-haut.

TABLEAU I.

Jets « rectangulaires ».

Dimensions de la section de sortie de l'ajutage : hauteur h (mm).	largeur l (mm).	Demi-longueur d'onde limite (vers les hautes pressions) d'une émission sonore décelable (mm).
3,5	28	> 25
3,5	21	20
3,5	14	14,5
3,5	10,5	9,8
3,5	8	8,05
4,5	27	25
4,5	18	19,5
4,5	13,5	12,6

Jets de révolution. — Pour une pression donnée, les jets circulaires

émettent des longueurs d'onde proportionnelles au diamètre de la buse.

TABLEAU II.

Jets « circulaires ».

D, domaines de pressions pour lesquels la courbe longueur d'onde-pression est continue ([1]) (numérotés à pression croissante);

Φ, diamètre de la section de sortie des ajutages utilisés (en millimètres);

λ_l, longueur des ondes limites (vers les hautes pressions), pour lesquelles se produit un brusque changement dans l'émission (en millimètres);

K, rapport de la longueur d'onde limite au diamètre de la buse, dans chaque domaine : $\lambda_l/\Phi = K_n$.

Φ...	6.	8.	8,5.	9,5.	10.			12.			14.
					Domaine 1.						
λ_l....	9,71	13,33	13,6	–	15,45	16,2	17	–	20	18,8	21,2
K_1...	1,6	1,7	1,6	–	1,5	1,6	1,7	–	1,7	1,6	1,5
					Domaine 2.						
λ_l....	11,7	13,6	15,45	17	16,2	18,9	16,1	22,7	23,2	20	22,6
K_2...	2	1,7	1,8	1,8	1,6	1,9	1,6	1,9	1,9	1,7	1,6
					Domaine 3.						
λ_l....	17	22,66	23,44	28,3	30,9	29,6	31,4	37,8	39	37,7	37,7
K_3...	2,8	2,8	2,8	3	3,1	3	3,1	3,1	3,3	3,1	2,7
					Domaine 4.						
λ_l....	18,9	24,28	26,1	27,1	32,4	28,8	36,1	35,8	35,4	36,9	42,5
K_4...	3,2	3	3,1	2,9	3,2	2,9	3,6	3	2,9	3,1	3
					Domaine 5.						
λ_l....	23,61	36,17	35,8	38,63	45,2	39,08	46,6	45,3	45,3	45,3	61,8
K_5...	3,9	4,5	4,2	4,1	4,5	3,9	4,7	3,8	3,8	3,8	4,4

Dans chaque domaine la valeur moyenne du rapport $K = \lambda/\Phi$ pour les différents diamètres de la buse est

Domaines...	1.	2.	3.	4.	5.
K_{moyen}...........	1,6	1,8 ([2])	3	3	4

Ainsi on peut dire que les longueurs d'onde limites dans chaque domaine sont très sensiblement des multiples entiers du diamètre. La buse joue encore ici un rôle de filtre que nous nous proposons d'interpréter.

([1]) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 490; 240, 1955, p. 1972 et 2055.

([2]) Il est à remarquer que les émissions du domaine 3 gênent la perception du domaine 2. La moyenne trouvée pour celui-ci est donc faible, et très souvent nous avons trouvé des valeurs tout à fait voisines de 2.

MAGNÉTISME. — *Interprétation de la courbe d'aimantation à basse température du gallate d'erbium.* Note de MM. **Yves Ayant** et **Jean Thomas**, transmise par M. Louis Néel.

La structure cristalline connue des gallates de terre rare a permis de bâtir un modèle du couplage cristallin rendant compte de la courbe d'aimantation du gallate d'erbium à des températures de l'ordre de quelques degrés K; l'étude expérimentale avait mis en évidence un blocage plus élevé dans les champs forts que dans les champs faibles. Cette particularité provient essentiellement de la distorsion du couplage cristallin par rapport à un couplage cubique.

1. Dans les gallates de terres rares, chaque ion terre rare est entouré de 8 ions oxygène constituant avec une bonne approximation un cube déformé de la façon suivante : deux faces opposées du cube ont tourné d'un angle $\pm\alpha$ autour de l'axe quaternaire qui leur est perpendiculaire ($\alpha = 11^\circ$ environ).

Par rapport à un potentiel cubique pur, cette déformation entraîne :

1° L'apparition de termes de degré impair qui ne donneraient un effet qu'en poussant le calcul des perturbations au deuxième ordre et qui de ce fait sont largement négligeables devant les autres.

2° La modification entraînée pour les termes pairs, et en particulier celui du quatrième ordre auquel nous nous limitons, est facile à calculer à partir de la matrice représentant le couplage purement cubique égale à AH_J, où A est une constante en principe connue (si l'on connaît les fonctions radiales $4f$) avec

$$H_J = J_x^4 + J_y^4 + J_z^4 - \frac{3}{2J+1}\,\mathrm{Tr}\,J_z^4.$$

En effet, pour les termes pairs, la contribution d'une face du cube est la moitié du terme purement cubique; il suffit donc de faire tourner $(1/2)H_J$ de $\pm\alpha$ et d'additionner; la représentative du couplage cristallin H' sera

$$\langle M' | H' | M \rangle = \frac{1}{2}\langle M' | H_J | M \rangle \left[e^{i\alpha(M'-M)} + e^{-i\alpha(M'-M)} \right] = \langle M' | H_J | M \rangle \cos\alpha(M'-M),$$

H_J n'a que des termes $|M' - M| = 0$ ou 4; donc la seule opération à lui faire subir est de multiplier les termes non diagonaux par $\cos 4\alpha$.

2. Le fondamental de $Er^{+++}(J = 15/2)$ dans le potentiel précédent est un niveau double dont un des états est

$$\left|\frac{15}{2}\right\rangle + 0,12\left|\frac{7}{2}\right\rangle + 0,19\left|-\frac{1}{2}\right\rangle + 0,04\left|-\frac{9}{2}\right\rangle,$$

l'autre état s'obtenant en inversant le signe des M.

Ce fondamental est donc constitué à une première approximation d'états

$\pm 3/2$ purs, ce qui permet de calculer la courbe d'aimantation $\sigma(\mathrm{H/T})$ aux basses températures. Seule la composante H_z du champ magnétique est active et donne lieu à une aimantation.

$$\sigma_0 \,\mathrm{th}\left(\frac{\sigma_0 \mathrm{H}_z}{k\mathrm{T}}\right),$$

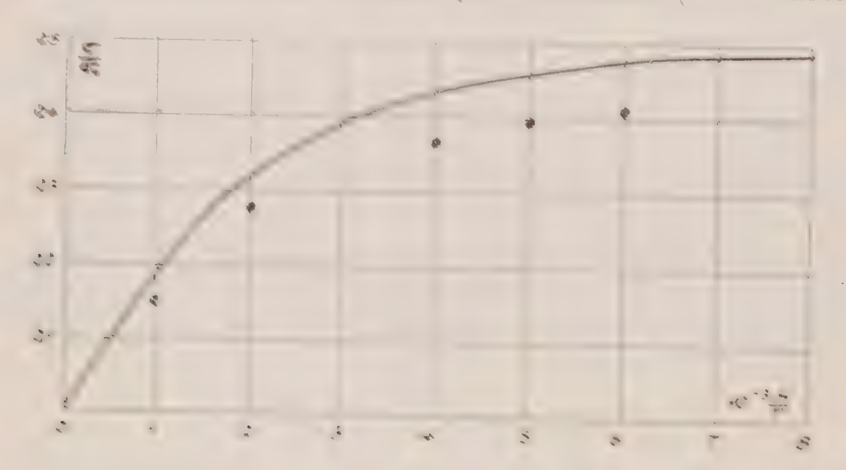
où $\sigma_0 = g_\parallel \mathrm{J\,M.B.}$ est la saturation théorique sans blocage. Pour une poudre, nous avons donc

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{1}{4\pi}\iint d\Omega \cos\theta \,\mathrm{th}\left(\frac{\sigma_0 \mathrm{H}\cos\theta}{k\mathrm{T}}\right) = \mathrm{F}\left(\frac{\sigma_0 \mathrm{H}}{k\mathrm{T}}\right),$$

$$\mathrm{F}(x) = \frac{1}{2} - \frac{2}{x^2}\int_0^x \frac{u\,du}{e^{2u}+1} = \frac{x}{3}\left[1 - \frac{x^2}{5} + \frac{2}{35}x^4 \ldots\right] \qquad (x \to 0)$$

$$= \frac{1}{2} - \frac{1}{2x^2}\left[\frac{\pi^2}{12} + \sum (-1)^n\left(\frac{2x}{n} + \frac{1}{n^2}\right)e^{-2nx}\right] \qquad (x \to \infty).$$

La figure ci-dessous compare la courbe théorique σ/σ_0 en fonction de H/T et les points expérimentaux obtenus par Pauthenet [1]. Il subsiste un



écart de 10 à 15 %, dont une partie au moins doit provenir de l'hypothèse de travail de l'état $\pm 3/2$ pur.

[1] *Colloque International de Magnétisme*, Grenoble, juillet 1958, à paraître dans *Journal de Physique et le Radium*, février 1959.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal*, *Grenoble*.)

MAGNÉTISME. — *Mesure directe de la largeur des courbes de résonance des matériaux ferromagnétiques.* Note de MM. **Roger Vautier** et **André-Jean Berteaud**, transmise par M. Louis Néel.

Les auteurs rendent compte d'une méthode de mesure directe en cavité de la largeur ΔH des courbes d'absorption $\mu''(H)$ qui dispense du relevé complet de ces courbes.

De nombreux auteurs ont étudié le problème de la mesure en cavité de l'absorption μ'' des matériaux ferromagnétiques, lorsqu'on fait varier le champ continu H appliqué. Ils ont donc mis au point différentes méthodes de mesure de μ'' qui consistent soit à évaluer, pour chaque valeur de H, la surtension Q_e de la cavité contenant l'échantillon, soit à adapter l'appareillage à la forme de l'expression reliant μ'' à la surtension Q_e. Cette dernière méthode permet alors un enregistrement graphique de $\mu''(H)$. Dans les deux cas, ils ont réalisé le relevé complet de la courbe d'absorption pour en déduire ΔH. Étant donné l'importance de ce paramètre, il nous a paru intéressant de mettre au point une méthode permettant sa mesure directe, sans avoir à relever complètement la courbe d'absorption. Cette méthode est particulièrement bien adaptée à l'étude des variations de ΔH en fonction des paramètres tels que : type d'échantillon, forme, dimension, degré de polissage, etc.

Divers auteurs ont montré que l'absorption μ'' est directement liée à la variation de la surtension Q_e de la cavité contenant le matériau, celui-ci étant situé à un maximum de champ magnétique H. F.. J. O. Artman et P. E. Tannenwald [1] ont établi notamment une expression de la forme

$$\mu'' = A\,\frac{Q_v - Q_e}{Q_e},$$

Q_v désignant la surtension de la cavité vide et Q_e la surtension de la cavité avec échantillon et champ magnétique appliqué; A est une constante qui dépend du type de cavité et du mode utilisé, des volumes de la cavité et de l'échantillon et de Q_v.

A la résonance du matériau $Q_e = Q_1$ et $\mu'' = \mu''_1$ tels que

$$\mu''_1 = A\,\frac{Q_v - Q_1}{Q_1}.$$

A mi-hauteur de la courbe d'absorption $Q_e = Q_2$ et $\mu'' = (\mu''_1/2)$ tels que

$$\frac{\mu''_1}{2} = A\,\frac{Q_v - Q_2}{Q_2}.$$

On en déduit

(1) $$Q_2 = \frac{Q_v Q_1}{Q_v - Q_1}.$$

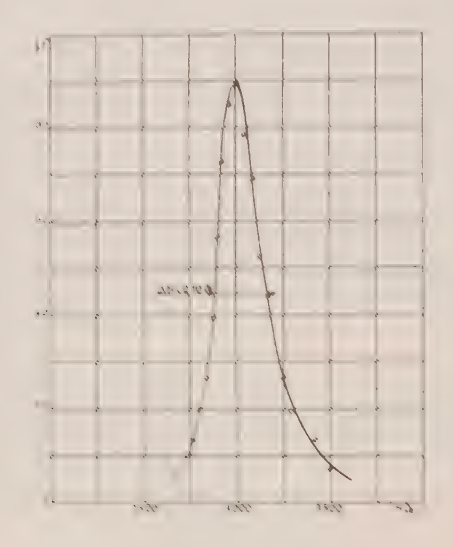
Si l'on règle la puissance H. F. de façon à rester dans la région de détection quadratique du cristal, la tension continue détectée V est proportionnelle au carré de la tension H. F. appliquée. A la résonance d'une cavité, la tension H. F. est proportionnelle au coefficient de surtension Q de celle-ci. Par conséquent

$$V = aQ^2.$$

Aux valeurs Q_0, Q_1 et Q_2 de la surtension correspondent des tensions détectées V_0, V_1 et V_2 telles que la relation (1) soit vérifiée. Cette relation devient

$$V_2 = \frac{4 V_0 V_1}{(\sqrt{V_0} + \sqrt{V_1})^2}.$$

Si l'on adopte toujours la même valeur de V_0 pour le champ H nul,



valeur telle qu'on soit dans la région de détection quadratique, on peut tracer la courbe $V_2 = f(V_1)$ pour cette valeur de V_0.

La mesure de ΔH consiste alors à régler la puissance H. F. de façon à obtenir la tension V_0 pour $H = 0$. On règle ensuite H pour obtenir la résonance gyromagnétique et l'on note la valeur V_1 de la tension détectée. On déduit de la courbe $V_2 = f(V_1)$ la valeur de V_2 correspondant à la mi-hauteur. On mesure les champs H' et H'' tels qu'on obtienne cette valeur V_2 de la tension détectée et l'on a $\Delta H = |H' - H''|$.

Le paramètre ΔH étant fondamental dans l'étude de l'amortissement des matériaux ferromagnétiques, on a ainsi une méthode de mesure très rapide et une précision qui ne dépend que de l'appareil de mesure des tensions détectées et du dispositif de mesure de H.

La mesure des tensions détectées est grandement facilitée par l'emploi d'une cavité à transmission plutôt qu'à réflexion : c'est ainsi que nous avons été amenés à utiliser une cavité cylindrique TE_{112} dont on étudie la

variation d'énergie à l'aide d'une petite sonde qui prélève directement l'énergie dans la cavité (²).

Nous avons fait des mesures comparatives avec la méthode classique qui consiste à évaluer la surtension Q_e pour chaque valeur de H et les résultats obtenus sont en bon accord avec celle-ci.

La figure représente la courbe obtenue au voisinage de la résonance pour un ferrite de composition 4,8 Fe_2O_3, 0,2 Cr_2O_3, 3 Y_2O_3 sous forme d'une sphère de 1,02 mm de diamètre. On en déduit une largeur $\Delta H = 270$ Oe. La mesure directe nous a fourni $\Delta H = 280$ Oe.

(¹) J. O. Artman et P. E. Tannenwald, *J. Appl. Phys.* (U. S. A.), 26, nº 9, 1955, p. 1124-1132.

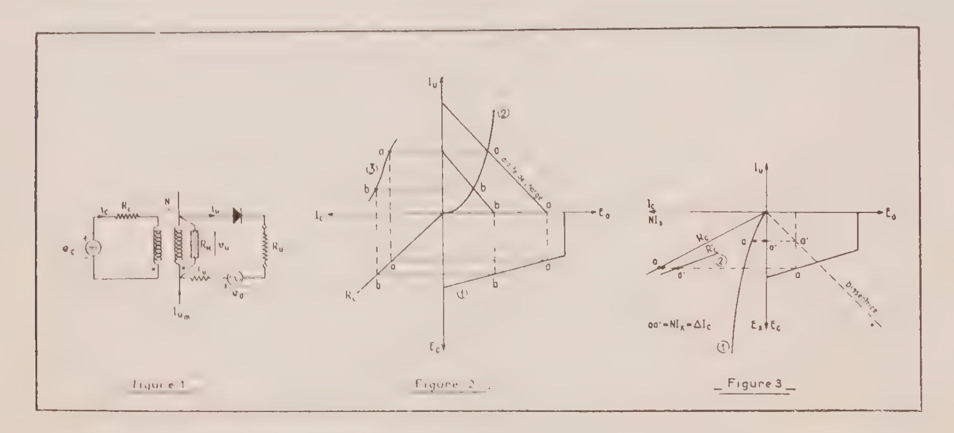
(²) R. Vautier et A.-J. Berteaud, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1574.

(*Laboratoire du Magnétisme et de Physique du Corps Solide de Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Détermination graphique de la caractéristique d'utilisation d'un amplificateur magnétique.* Note de M. **Étienne Pio**, transmise par M. Charles Camichel.

Ayant établi dans une précédente Note [1] le schéma équivalent d'une cellule amplificatrice, l'auteur propose une méthode graphique permettant le tracé de la caractéristique d'utilisation d'un amplificateur magnétique, méthode qui peut tenir compte de la non-linéarité du redresseur associé à l'amplificateur.

Considérons (*fig.* 1) le schéma équivalent de la cellule amplificatrice de base.



En supposant d'abord le redresseur parfait, on peut déterminer la tension moyenne appliquée aux bornes de l'enroulement d'utilisation qui, pendant l'alternance négative de la tension d'alimentation, est de la forme

$$(1)\qquad V_{u(n)} = \frac{E_c N R_M}{R_M + N^2 R_c} - R I_{cm} \frac{N R_M}{R_M + N^2 R_c},$$

avec

$$I_{cm} = N I_{um}.$$

A l'alternance suivante, la tension nominale de sortie sera

$$(2)\qquad E_0 = E_a - V_{u(n+1)} = E_a - V_{u(n)}.$$

Cette équation est représentée par la courbe 1 de la figure 2.

Connaissant maintenant la courbe caractéristique $I_u = f(V_d)$ du redresseur (courbe 2) et sa tension aux bornes étant

$$(3)\qquad V_d = E_0 - (R_u + r_u) I_u,$$

il est possible, pour chaque valeur de E_0 correspondant à une valeur bien déterminée de $E_c = R_c I_c$ de tracer la droite de charge relative à l'équation (3) et ainsi de reconstituer la caractéristique $I_u = f(I_c)$ de l'amplificateur (courbe 3).

On peut aussi tenir compte de la résistance inverse du redresseur; nous avons en effet, pour la tension inverse appliquée à ses bornes pendant l'alternance négative de la tension d'alimentation :

$$E_x = E_a - V_{u(n)} = E_0. \qquad (4)$$

Pour retrouver le même courant de sortie que dans le cas idéal, il faudra diminuer le courant de commande de la quantité $\Delta I_c = N I_x$.

Connaissant la caractéristique inverse du redresseur $N I_x = f(E_x)$ représentée par la courbe 1 de la figure 3, on peut déterminer graphiquement une résistance de commande R'_c équivalente, ce qui permet de se ramener au cas de la figure 2, la droite d'équation $E_c = R_c I_c$ devenant la courbe $E_c = R'_c I_c$ (courbe 2) de la figure 3.

Cette méthode, que nous proposons ici, peut s'étendre à des montages plus complexes résultant de l'association de plusieurs circuits de base.

(1) E. Bernard et E. Pio, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 394.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Films de parlodion-carbone utilisables en Microscopie électronique.* Note (*) de MM. **Roger Dargent**, **Louis Durrieu** et Mme **Jacqueline Rzepka**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Description d'une nouvelle technique de films composites parlodion-carbone. Ces films transparents allient à la résistance mécanique du parlodion, la résistance au faisceau d'électrons du carbone.

Depuis les travaux de D. E. Bradley (1) les films de carbone sont couramment employés en Microscopie électronique. Leur préparation est très facile, on peut les utiliser sous des épaisseurs voisines de 200 Å et ils sont particulièrement transparents aux électrons.

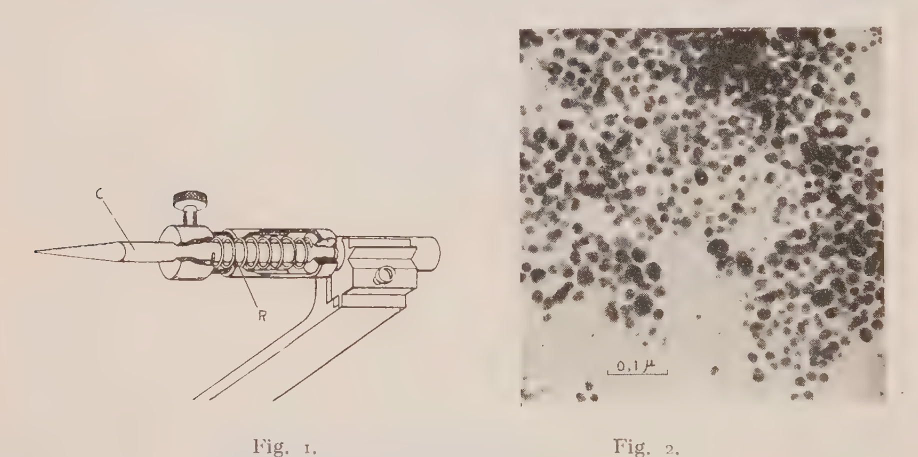


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Cette pièce représente l'électrode mobile de carbone (C) du dispositif d'évaporation. Un ressort (R) assure un contact permanent.

Fig. 2. — Grains d'argent colloïdal. (Le grandissement direct est de 90 000.)

Mais pour des raisons que nous ne pouvons encore préciser et qui paraissent liées à la nature de la couche intermédiaire nécessaire à l'arrachage du film de son support de verre, les films obtenus sont souvent déchirés et difficilement utilisables.

C'est pour remédier à ces difficultés que nous proposons des membranes composites de parlodion et de carbone dont la préparation est des plus simples.

Nous utilisons un disque circulaire en laiton de 80 mm de diamètre, percé de trous de 2 mm de diamètre et muni d'anses qui permettent sa manipulation. Il est immergé dans une des deux moitiés d'une boîte de Pétri de 120 à 150 mm de diamètre, remplie d'eau distillée très propre.

A l'aide d'un compte-gouttes, nous laissons tomber sur la surface de l'eau, en son centre, une goutte de solution de parlodion à 1,25 % dans l'acétate d'isoamyle. Un film de parlodion d'environ 150 Å d'épaisseur

se forme sur la surface de l'eau, au fur et à mesure de l'évaporation du solvant. Il est recommandé de faire ainsi deux ou trois films successifs avant de recueillir la membrane définitive. Cette opération a pour but de rendre les films supports plus propres, plus homogènes et plus résistants.

Pour arracher le film de la surface de l'eau, le disque est soulevé très lentement et maintenu bien horizontal. Les trous dont il est percé permettent l'évacuation de l'eau. Après avoir été bien essoré, l'ensemble est placé durant quelques heures dans un dessicateur.

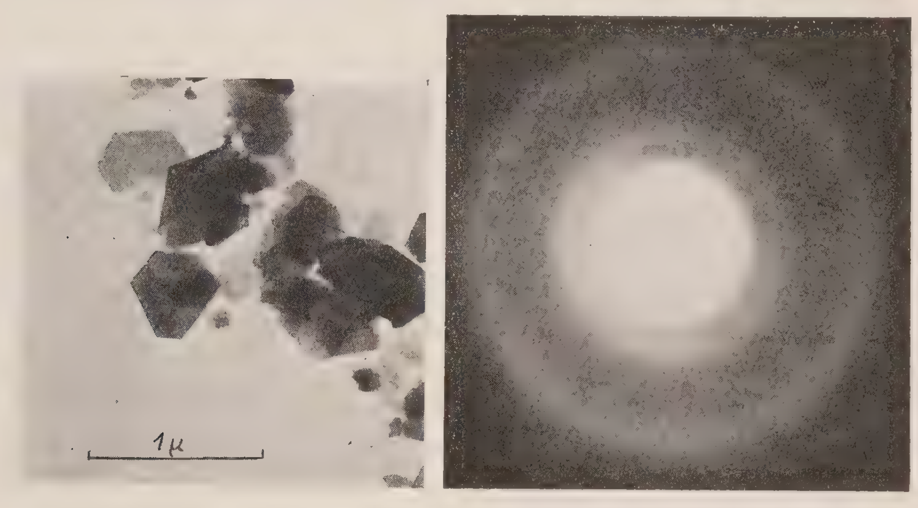


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3.— Cristaux de kaolinite.

Fig. 4. — Diagramme.

C'est par évaporation et condensation sous vide qu'un film de carbone d'environ 200 Å d'épaisseur est ensuite déposé sur le film de parlodion. Au moment de la mise sous vide il est conseillé d'ouvrir les vannes très lentement, et lorsque la pression est de l'ordre de 10^{4} mm Hg on peut appliquer, entre les électrodes de carbone, durant de courts instants (de 1 à 2 s) une tension de 8 à 10 V. Pendant l'évaporation, un ressort maintient les charbons en contact (*fig.* 1).

La condensation terminée il suffit de prendre les grilles une à une, au fur et à mesure des besoins.

Cette méthode est très rapide; son rendement est élevé car la plupart des grilles présentent des membranes utilisables. La mise en œuvre de cette technique est particulièrement simple.

Les films obtenus sont très propres. Ils sont résistants pendant leur manipulation et également sous le faisceau d'électrons (*fig.* 2 et 3), même aux grossissements élevés. Ils ne présentent pas de structure (*fig.* 4).

Enfin, sous les épaisseurs que nous avons précisées ils sont très transparents aux électrons. Nous avons montré ([2]) que pour des membranes de parlodion de 200 Å d'épaisseur le pourcentage des électrons transmis

approche de 90 % et pour celle de carbone de 200 Å il est à peine inférieur à 80 %.

Cette méthode se prête au dépôt des objets, soit du côté du parlodion, soit du côté du carbone.

Par leurs qualités nous pensons que ces membranes composites sont appelées à rendre de grands services dans les laboratoires de Microscopie électronique.

(*) Séance du 23 mars 1959.

(1) D. E. BRADLEY, *Nature*, 171, n° 4363.

(2) R. DARGENT, *Métaux*, mai 1957.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

SPECTROSCOPIE. — *Pouvoir réflecteur du silicium et du germanium massifs entre* 1000 *et* 3 000 Å. Note de Mme **Sonja Robin-Kandare** et M. **Boris Vodar**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On mesure de 1000 à 3 000 Å le pouvoir réflecteur d'échantillons de silicium et de germanium massifs monocristallins. On étudie l'influence de la structure de la surface sur le pouvoir réflecteur. Le pouvoir réflecteur du silicium monocristallin est parmi les plus élevés dans l'ultraviolet lointain.

Des études sur le pouvoir réflecteur dans l'ultraviolet et l'ultraviolet lointain (3 000 à 1000 Å) des couches minces évaporées, cristallisées et amorphes, de silicium et de germanium ont été exposées dans deux travaux récents (1). Il nous a paru intéressant de comparer ces résultats avec des mesures effectuées sur des échantillons massifs des mêmes corps.

Pour le silicium il n'existe que quelques mesures déjà anciennes de pouvoir réflecteur sur les échantillons massifs. Hulburt (2) a mesuré le pouvoir réflecteur entre 1850 et 3 800 Å du silicium à différents degrés de polissage. Gardner (3) a le premier observé qualitativement dans l'ultraviolet lointain la supériorité du pouvoir réflecteur du platine et du silicium sur celui du spéculum. Johnson (4) a mesuré le pouvoir réflecteur du silicium massif poli dans le domaine spectral entre 1300 et 2 000 Å.

L'accord entre les deux mesures quantitatives précédentes est très peu satisfaisant. Cela provient probablement du fait que les mesures étaient effectuées sur des échantillons plus ou moins polycristallins et dont l'état de surface était très différent.

Pour le germanium il n'existe pas, à notre connaissance, de travail antérieur sur le pouvoir réflecteur des échantillons massifs en dessous de 4 000 Å.

Nous nous sommes proposés de compléter nos résultats sur les couches minces en effectuant également des mesures sur des échantillons massifs monocristallins.

Le silicium, à partir duquel a été tiré le monocristal (au Laboratoire de Magnétisme du C. N. R. S.) avait une résistivité $\rho = 211\ \Omega.\text{cm}$ et était intrinsèque (type *p-n*); la seule impureté signalée était le bore à la concentration de 4.10^{-6}. L'échantillon était taillé dans le monocristal parallèlement à l'axe [111] (axe du tirage). La surface de l'échantillon était polie optiquement. L'examen par diffraction électronique en réflexion (effectué au Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S. par Mme Tertian) révèle que, par suite du polissage, la partie superficielle est tout à fait amorphe (*fig.* 1 A). Comme dans nos conditions d'observation la profondeur de pénétration des électrons dans le cristal est d'environ 50 Å, l'épaisseur de la couche amorphe doit être supérieure à cette valeur. D'autre part, dans le domaine des grandes longueurs d'onde l'examen optique révélant les mêmes discontinuités de pouvoir réflecteur, un peu atténuées, que nous

avons déjà signalées comme caractéristiques de l'état cristallisé, nous pouvons admettre qu'une partie de la lumière incidente, après avoir traversé la couche amorphe, se réfléchit dans les couches cristallisées, ce qui permet de penser que l'épaisseur de cette couche amorphe ne dépasse pas beaucoup 50 Å.

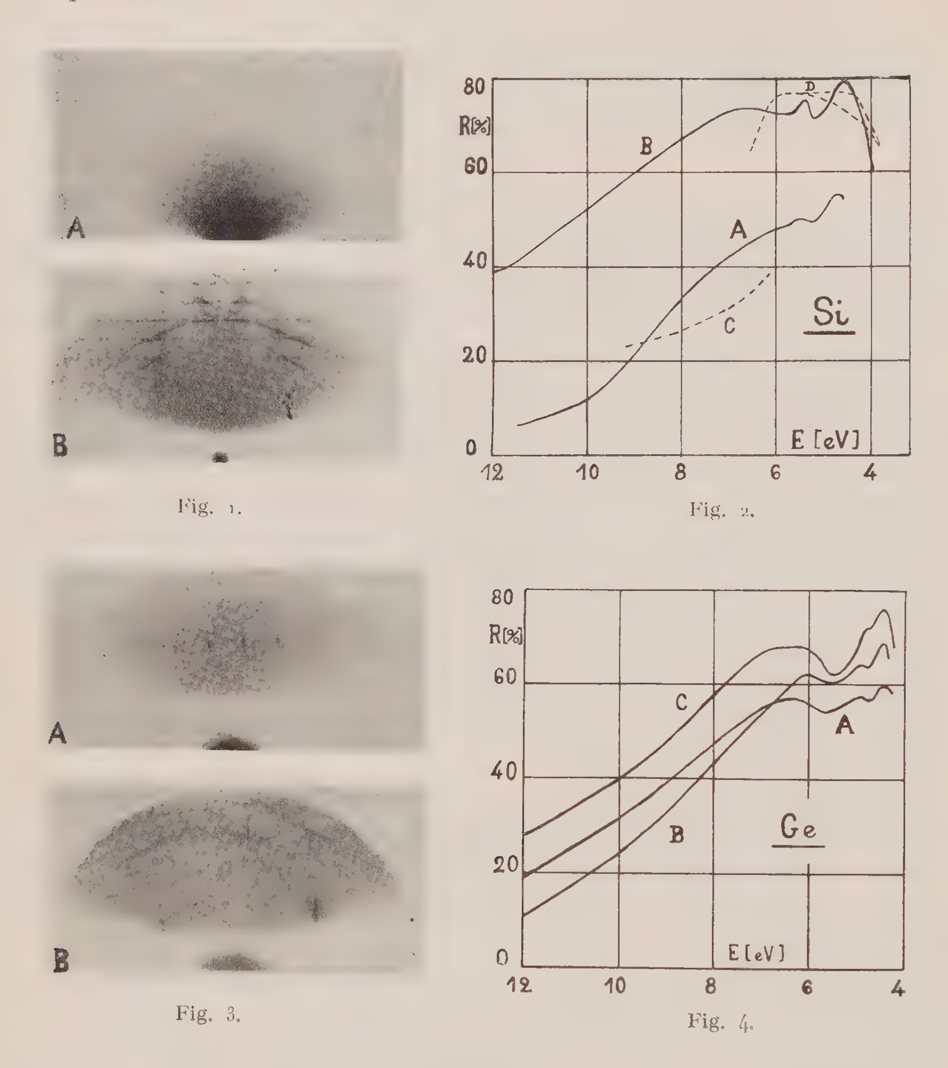


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Un décapage chimique de la surface de l'échantillon, suivi d'un polissage léger (Al_2O_3 24 h sur feutre) mais prolongé donne finalement une surface qui, du point de vue planéité, est beaucoup moins parfaite que lorsqu'elle était « polie optiquement » mais la diffraction électronique en réflexion montre que la surface détériorée par le polissage est presque complètement disparue et l'on obtient nettement le diagramme d'un bon monocristal (*fig.* 1 B).

La différence de pouvoir réflecteur due à la différence d'état de surface est très importante. La figure 2 représente le pouvoir réflecteur du silicium

massif [A, surface amorphe; B, surface cristallisée; C, résultats de Johnson [4]; D, mesures de Hulburt [2]].

Le monocristal de germanium (type *p*) utilisé dans l'étude du pouvoir réflecteur était tiré suivant l'axe [111] et sa résistivité spécifique ρ était de 50 à 60 Ω.cm. Les échantillons étaient coupés parallèlement à l'axe [111]. L'examen par diffraction électronique en réflexion montre que, dans le cas du germanium, qui est relativement mou, on ne peut pas éviter une faible épaisseur de surface amorphe, aussi léger que soit le polissage. Si l'on en juge d'après la pénétration des électrons au cours de l'examen (environ 30 Å) l'épaisseur de la couche amorphe ne peut guère dépasser 10 à 15 Å.

Nous avons tenté d'améliorer la structure de la surface par un traitement thermique de l'échantillon pendant 2 h à 520° C et nous avons constaté effectivement une augmentation très nette du pouvoir réflecteur. Le diagramme par diffraction électronique révèle une surface bien cristallisée. La figure 3 représente le diagramme obtenu avant (en A) et après (en B) le traitement thermique. Sur la figure 4 nous avons porté le pouvoir réflecteur de germanium massif en fonction de l'énergie. La courbe A correspond à un échantillon « poli optiquement »; la courbe B à un échantillon décapé et très légèrement poli sur feutre avec l'alumine, la courbe C correspond au même échantillon que B mais après traitement thermique de celui-ci.

Le silicium et le germanium monocristallins présentent ainsi dans l'ultraviolet lointain des pouvoirs réflecteurs très élevés. Les résultats que nous avons obtenus sont particulièrement intéressants dans le cas du silicium et il semble que ce corps possède, au-dessous de 1500 Å, le pouvoir réflecteur le plus élevé qui ait été signalé jusqu'à maintenant pour un corps simple [aux plus grandes longueurs d'onde celui de l'aluminium est supérieur [5]].

(1) S. Robin-Kandare, H. Damany et L. Tertian, *J. Phys. Rad.*, 1959 (deux Lettres à paraître).
(2) E. O. Hulburt, *Astrophys. J.*, 42, 1915, p. 205.
(3) J. C. Gardner, *Astrophys. J.*, 45, 1917, p. 30.
(4) B. K. Johnson, *Proc. Phys. Soc.*, 53, 1941, p. 258.
(5) G. Hass, W. R. Hunter et R. Tousey, *J. Opt. Soc. Amer.*, 47, 1957, p. 1070.

SPECTROGRAPHIE. — *Structure de la bande d'absorption du carbonyle à 290 mμ (ultraviolet proche).* Note (*) de MM. **Albert Kirrmann** et **Jean Cantacuzène**, transmise par M. Paul Pascal.

Dans de nombreux aldéhydes aliphatiques et dans quelques cétones, étudiés en solution cyclohexanique, la bande présente une structure fine (maximums secondaires et épaulements). Son importance varie en fonction des substituants. Les solvants fortement polaires la font disparaître.

Les aldéhydes et les cétones possèdent une bande faible voisine de 290 mμ. Elle a été abondamment étudiée. Un petit nombre d'auteurs ont observé en solution une structure fine de cette bande qui se résout en quelques satellites [formaldéhyde ([1]), cyclopentanone ([2]), paraquinone ([3])]. Les basses températures favorisent l'apparition de cette structure ([4]). Nous avons généralisé ces observations en constatant qu'on retrouve habituellement en solution cyclohexanique plusieurs maximums distincts émergeant de la large bande d'absorption pour les aldéhydes aliphatiques normaux. Une ramification en α atténue fortement les bandes satellites. Parmi les cétones, le cyclohexanone montre de faibles épaulements dans sa bande; mais la cyclopentanone présente cinq maximums très nets. Une substitution halogénée en α de la fonction aldéhyde maintient la structure mais provoque une dissymétrie. Deux ou trois atomes de chlore en α font disparaître les satellites. La présence simultanée en α d'une ramification et d'un halogène, ou même d'une autre fonction, provoque le maintien des satellites, comme s'il s'opérait une compensation des effets. Cela est vrai très nettement pour le méthyl-2 époxy-2.3 pentanal, le méthyl-2 pentène-2-al, le chloro-2 propanal, le chloro-2 heptanal, et plus faiblement pour le bromo-2 heptanal (*fig.* 1).

Si la généralité d'une pareille structure avait échappé jusqu'ici, c'est dû à l'emploi fréquent de solvants moins inertes que les hydrocarbures saturés, mais aussi à une dispersion insuffisante de spectrographes. Il en est ainsi pour les aldéhydes halogénés ([5]).

Les solvants excédentaires en électrons provoquent une double modification : atténuation de la structure fine et déplacement hypsochrome de la bande (*fig.* 2). Cet effet est classique dans la série benzénique par exemple [([6]), ([7]), ([10])].

Quand on essaie d'évaluer le décalage entre les satellites, et qu'on exprime la différence en fréquences, on obtient des valeurs de Δν assez voisines de 900 cm^{-1}. On ne peut affirmer la constance de cette valeur pour les différents satellites d'un même aldéhyde. Deux ou trois maximums sont seulement observables, et la position des épaulements est définie de façon peu précise. Il semble, par contre, probable que Δν varie en fonction de la

structure, depuis 800 à 900 cm^{-1} pour les aldéhydes saturés jusqu'à 1200 cm^{-1} pour la cyclopentanone.

L'ordre de grandeur des $\Delta\nu$ est celui des fréquences de vibration moléculaire. L'uniformité approchée de sa valeur et le fait qu'elle est éloignée de la fréquence du carbonyle (1700 cm^{-1}) suggère l'hypothèse qu'il s'agit d'une vibration de la forme excitée, pour laquelle on a signalé des valeurs voisines de 1200 cm^{-1} [8].

Il faut attirer l'attention sur l'évolution de la bande en fonction de la structure de l'aldéhyde. Le premier halogène provoque un déplacement bathochrome de 7,5 mμ, le second possède un effet moindre (4 mμ par rapport au précédent), mais le 3e annule le résultat de ces deux déplacements. On observe la même gradation pour des polysubstitutions en α par des alcoyles [*voir* tableau et [9]]. Dans les dérivés α disubstitués mixtes R—CHX—CHO, l'effet bathochrome est au contraire exalté. La sensibilité de ces bandes aux solvants est en relation avec ces effets de structure. C'est aux plus forts déplacements bathochromes par substitution que correspond le plus grand effet hypsochrome des solvants autres que les hydrocarbures saturés. Les substitutions poussées, comme dans le chloral, semblent consolider l'état du carbonyle et le protéger contre l'influence des solvants.

Le tableau et les figures 1 et 2 expriment l'essentiel de nos observations.

Absorption des composés carbonylés dans le cyclohexane.

	Données numériques			Allure du spectre		
Composé.	maximum principal λ_{max}.	ε.	Δν.	forme.	nombre de maximums.	nombre d'épaulements.
CH_3CHO	290,0	17	860 à 920	sym.	3	4 ou plus
CH_2ClCHO	297,5	35	860 à 1120	dissym.	4	3
$CHCl_2CHO$	301,5	39	–	sym.	1 aplati	3
CCl_3CHO	290,0	38	–	sym.	1	0
$C_5H_{11}CH_2CHO$	293,5	–	~800	peu dissym.	3	4
$C_5H_{11}CHClCHO$	297,0 et 306,5	–	970 à 1050	dissym.	2	3
$C_5H_{11}CHBrCHO$	307,5	–	–	dissym.	1	4
C_3H_7—CH(CH_3)CHO	295,0	–	–	peu dissym.	1	4 peu net
C_3H_7—CCl(CH_3)CHO	299,0	–	–	sym.	1 aplati	1 peu net
C_2H_5—CHCl—CCl(CH_3)CHO	297,0	–	–	sym.	1	0
C_2H_5—CH—C(CH_3)—CHO └O┘	302,0 et 309,0	–	750	dissym.	2	2
C_2H_5—CH=C(CH_3)—CHO	321,0	–	940	dissym.	2	3
Cyclopentanone	300,0	–	1180 à 1240	très dissym.	5	2
Cyclohexanone	291,5	–	–	peu dissym.	1	6
α-méthylcyclohexanone	288,5	–	–	peu dissym.	1	6
α-gemdiméthylcyclohexanone	293,5	–	–	sym.	1	2

Au total, les substituants en α, que ce soient des halogènes ou des alcoyles, exercent un effet primaire, généralement bathochrome. Mais l'accumulation des substituants de même type dans CCl_3CHO ou dans $C(CH_3)_3CHO$ (⁹)

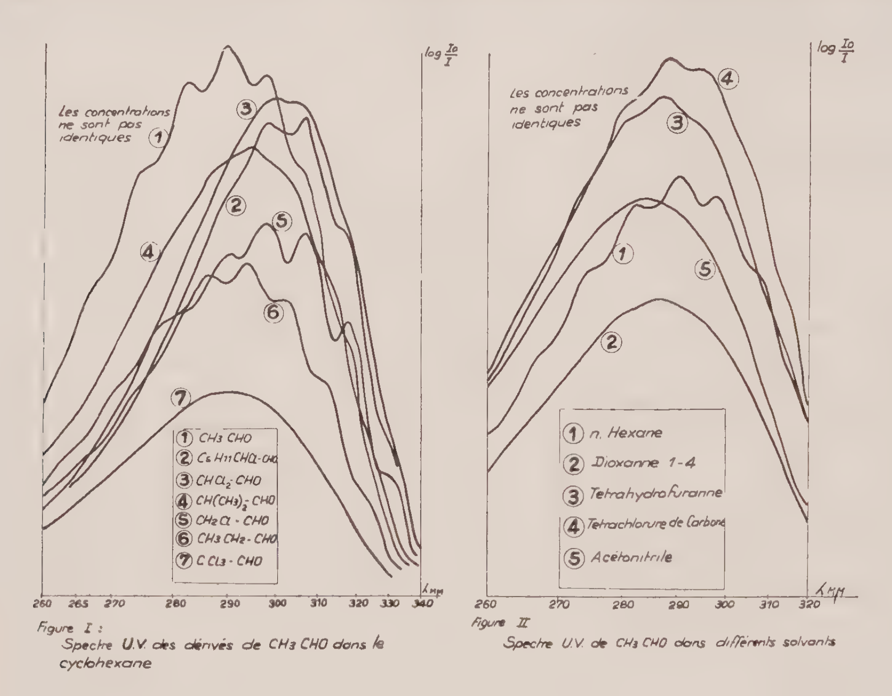


Figure I : Spectre U.V. des dérivés de CH_3CHO dans le cyclohexane

Figure II Spectre U.V. de CH_3CHO dans différents solvants

ou la proximité d'un seul substituant parallèle au groupe absorbant C=O (α-méthylcyclohexanone) provoque un effet perturbateur hypsochrome, comme celui des solvants polaires. Il existe ainsi une même influence de l'environnement, qu'il soit intramoléculaire ou intermoléculaire.

Des mesures complémentaires seront nécessaires pour préciser l'antagonisme de ces deux effets.

(*) Séance du 16 mars 1959.

(¹) Reiche et Meister, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 68, 1935, p. 1465.
(²) Kumler et Huitric, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3369.
(³) Poquet, *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, 1958.
(⁴) Arnold et Kistiakowsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 1713.
(⁵) Federlin, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 44.
(⁶) Gillam et Stern, *An introduction to electronic absorption spectroscopy in organic chemistry*, Arnold L. T. D., 2e éd., Londres, 1957.
(⁷) B. et A. Pullmann, *Théories électroniques de la chimie organique*, Masson et Cie, Paris, 1952, chap. VIII.
(⁸) Sidman, *Chem. Rev.*, 4, 1958, p. 689.
(⁹) Conrad-Billroth, *Zeits. phys. chem.*, B 23, 1933, p. 318.
(¹⁰) Julg, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 453; 54, 1957, p. 493.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure.*)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude de la fluorescence des acides aminés en solutions aqueuses.* Note (*) de Mme **Paule Longin**, transmise par M. Auguste Rousset.

L'étude de la fluorescence des aminoacides a été généralement entreprise en vue de son application à l'analyse qualitative et les résultats se bornent à des indications de couleur ([1]), ([2]), alors que nous avons trouvé une fluorescence située en majeure partie dans l'ultraviolet. Nous avons étudié la composition spectrale de la fluorescence des solutions aqueuses des aminoacides aromatiques (phénylalanine, tryptophane, tyrosine, dihydroxyphénylalanine) et de quelques aminoacides aliphatiques simples (glycocolle, alanine, valine, norvaline, leucine, norleucine, sérine, cystéine) ([3]).

Nous avons préalablement déterminé le spectre d'absorption de nos solutions et nous avons vérifié que l'absorption des aminoacides aliphatiques devient appréciable à partir de 250 mμ et croît constamment jusqu'à la limite de transparence de notre spectrophotomètre (200 mμ). Dans le cas des aminoacides aromatiques on observe de plus l'absorption propre du noyau aromatique (deux maximums intenses vers 290 et 210 mμ).

Nous avons adopté pour radiations excitatrices celles de l'arc au mercure (lampe SP 500 dont le spectre présente un fond continu intense), en nous limitant à l'intervalle 240-290 mμ.

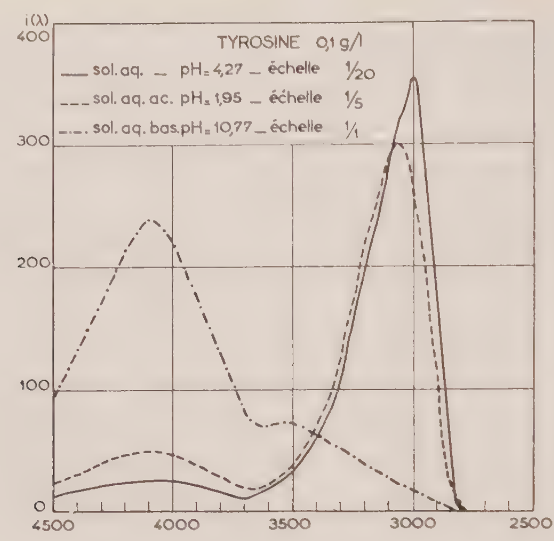
L'emploi d'un monochromateur à optique de quartz (type Desvignes, petit modèle) et d'un spectrographe Hilger Médium nous a permis d'obtenir de manière satisfaisante les spectres des fluorescences relativement intenses des aminoacides aromatiques. Mais pour les aminoacides aliphatiques, à cause de la faible intensité de leur fluorescence, il a fallu, d'une part augmenter la pureté de la lumière excitatrice (par l'adjonction d'un filtre à chlore gazeux, sous pression normale), d'autre part tenir compte systématiquement de l'influence de l'effet Raman et de la luminescence du solvant.

L'obtention de la courbe spectrale *énergétique* est déjà intéressante dans le cas des aminoacides aromatiques car elle permet d'éliminer les déformations introduites par l'ensemble spectrographe — plaque photographique — microphotomètre enregistreur. Elle devient indispensable dans le cas des aminoacides aliphatiques où la luminescence du solvant, qui est du même ordre de grandeur que la fluorescence du soluté, intéresse la même région spectrale.

Aminoacides aromatiques. — Dans le tableau ci-après nous avons reporté dans la première colonne les maximums de la fluorescence (entre parenthèses on trouvera les limites des bandes), et dans la deuxième colonne les résultats de F. W. J. Teale et G. Weber ([4]).

La concordance des valeurs numériques est excellente, surtout si l'on

tient compte du fait que les techniques utilisées sont totalement différentes. Mais Teale et Weber ne mentionnent pas la seconde bande de la tyrosine que nous avons décelée sans difficulté, même dans les solutions neutres, et qui prend plus d'importance dans les solutions acides et surtout basiques (*figure*).



Nous avons retrouvé cette seconde bande dans le spectre de fluorescence de solutions aqueuses de phénol.

Phénylalanine..................	282 mμ	(255-330)	280 mμ	(265-350)
Tryptophane..................	348	(290-440)	350	(300-450)
Tyrosine.....................	303	(270-370)	300	(280-370)
			410	(370-500)
Dihydroxyphénylalanine........		–	314	(290-420)

Aminoacides aliphatiques. — Tandis que les spectres de fluorescence des aminoacides aromatiques étaient obtenus avec des poses de quelques minutes, des poses beaucoup plus longues (1 h environ), étaient nécessaires pour les aminoacides aliphatiques.

A partir des spectres de fluorescence de la solution et du solvant, photographiés dans les mêmes conditions, nous avons déterminé, grâce à l'étalonnage énergétique de l'ensemble spectrographe-plaque-microphotomètre, les courbes représentant l'intensité spectrale énergétique de la contribution de l'aminoacide à la fluorescence de la solution. Ces courbes semblent *a priori* très différentes les unes des autres. Pourtant un examen détaillé permet d'y distinguer, entre 300 et 600 mμ :

1° un maximum, souvent le plus intense, entre 335 et 340 mμ;

2° un épaulement situé entre 360 et 390 mμ, dans certains cas il est suffisamment important pour constituer un nouveau maximum;

3° une très large bande, d'importance variable, qui s'étend de 400 à 600 mμ.

Tous les spectres des aminoacides aliphatiques semblent formés par la juxtaposition de ces trois bandes dont l'intensité relative varie beaucoup d'un composé à l'autre. Cependant les spectres de la valine et du chlorhydrate de cystéine sont légèrement différents : notamment la fluorescence s'étend plus loin vers les grandes longueurs d'onde.

On peut rapprocher les spectres de fluorescence des amino-acides aromatiques de ceux des composés aromatiques correspondants (benzène, indol, phénol, orthodiphénol). En ce qui concerne les aminoacides aliphatiques, en l'absence de doubles liaisons conjuguées, on peut faire de nombreuses hypothèses sur l'origine de la fluorescence; on peut l'attribuer à l'un des groupements COOH ou NH_2, ou à leur présence simultanée. La comparaison des spectres de fluorescence de solutions d'acides et d'amines primaires aliphatiques, et d'un mélange de solutions d'acide et d'amine montre que la présence des deux groupements fonctionnels est nécessaire si l'on veut obtenir une fluorescence de composition spectrale et d'intensité comparable à celle des aminoacides aliphatiques.

La fluorescence des aminoacides ne semble pas être influencée par le pH de la solution, sauf dans le cas de la tyrosine (déjà signalé) et de la dihydroxyphénylalanine (détruite par addition de soude).

(*) Séance du 23 mars 1959.

(1) Ch. Dhéré, *La fluorescence en biochimie*, Les Presses Universitaires de France, 1937.

(2) J. De Ment, *Fluorochemestry-Chemical publishing*, inc., Brooklyn, New-York, 1945.

(3) Paule Longin, *Thèse* 3e *cycle*, Bordeaux, 1958.

(4) F. W. J. Teale et G. Weber, *Bioch. J.*, 65, no 3, 1957, p. 476.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Influence des effets de dispersion sur le déplacement de la fréquence de vibration d'une molécule* X-H *en solution. Considérations générales.* Note (*) de MM. **Frédéric Schuller** et **Louis Galatry**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'influence de l'énergie d'interaction de dispersion sur le déplacement des fréquences infrarouges en solution est calculée en développant cette énergie jusqu'au second ordre par rapport à la variation de la distance internucléaire dans la molécule X-H.

Suivant le mode de calcul classique de Kirkwood, Bauer et Magat [1] une énergie d'interaction

$$E(\tau) = E^0 + xE^I + x^2E^{II}$$

entre une molécule de soluté et les molécules du solvant conduit à un déplacement relatif de la fréquence de vibration donné, pour la configuration τ, par

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{1}{8\pi^2\nu^2 m}(2E^{II} + \gamma E^I) \tag{1}$$

(x, variation de la distance internucléaire; ν et m, fréquence de vibration non perturbée et masse réduite de X-H; γ, rapport d'anharmonicité).

Lorsqu'on considère pour E l'énergie d'interaction entre le dipôle permanent de X-H et la polarisation induite par celui-ci dans le milieu supposé continu le second membre de (1) devient proportionnel à $1/a^3(\varepsilon - 1/2\varepsilon + 1)$ (relation KBM) où a est le rayon d'une sphère creusée dans le solvant et centrée sur la molécule active.

Benson, Wiederkehr et Drickamer [2] ont, par ailleurs, discuté globalement l'influence possible d'autres types d'interaction entre le soluté et le solvant, en particulier celle de l'énergie de dispersion. Nous nous proposons ici d'examiner cet effet avec plus de détails et d'en obtenir une estimation quantitative, dans le cas de X-H dissous. La grandeur à comparer aux données expérimentales est la moyenne $\overline{\Delta\nu/\nu}$ de $\Delta\nu/\nu$, prise sur toutes les configurations τ des perturbateurs. En raison de l'additivité des forces de London, ceci revient à écrire (1) pour un couple et à multiplier par le nombre de perturbateurs N la moyenne prise sur les positions relatives de ce couple.

L'énergie de dispersion pour un couple de molécules distantes de R s'obtient dans notre cas au moyen du calcul de variation usuel [3] :

$$E = -\frac{12\,M}{\hbar^2}\frac{e^4}{R^6}\sum_{ij}\frac{\frac{1}{36}[\langle x_{1i}^2\rangle + \langle y_{1i}^2\rangle + 4\langle z_{1i}^2\rangle]^2\langle z_{2j}^2\rangle^2}{\frac{1}{6}[\langle x_{1i}^2\rangle + \langle y_{1i}^2\rangle + 4\langle z_{1i}^2\rangle] + \langle z_{2j}^2\rangle}. \tag{2}$$

Nous restreindrons la sommation sur i aux deux électrons de valence

de la liaison X-H ($i = 1$ ou 2) et la sommation sur j aux électrons de la couche périphérique du perturbateur.

x, y et z sont les coordonnées des électrons. L'axe z coïncide avec la droite qui joint l'atome X (origine des coordonnées 1) au centre de la molécule de solvant (origine des coordonnées 2). M et e sont la masse et la charge de l'électron; les crochets représentent des éléments de matrice pris avec les fonctions d'onde électroniques des molécules isolées.

Soit Θ l'angle repérant l'axe internucléaire X-H (axe ζ) et l'axe z, et ξ, η, ζ, les coordonnées électroniques dans les axes fixés à X-H. On a la relation :

$$(3) \qquad \langle x_{1i}^2 \rangle + \langle y_{1i}^2 \rangle + 4 \langle z_{1i}^2 \rangle = \langle \xi^2 \rangle (2 + 3 \sin^2\Theta) + \langle \zeta^2 \rangle (1 + 3 \cos^2\Theta)$$

qu'on développe par rapport à x.

On pose

$$(4) \qquad \begin{cases} \left\langle \begin{matrix} \xi^2 \\ \eta^2 \end{matrix} \right\rangle = \begin{Bmatrix} \alpha' \\ \alpha'' \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} \beta' \\ \beta'' \end{Bmatrix} x + \begin{Bmatrix} \gamma' \\ \gamma'' \end{Bmatrix} x^2 \quad ({}^4). \\ \langle z_{2j}^2 \rangle = \varkappa \qquad \text{(supposé indépendant de } j\text{)}. \end{cases}$$

L'introduction des relations (3) et (4) dans (2) donne alors le développement de E, par rapport à x :

$$\mathrm{E}^{\mathrm{I}} = -\frac{12\,\mathrm{M}}{\hbar^2} \frac{e^4}{\mathrm{R}^6} \varkappa^2 \frac{\beta'' - \beta'}{2} \frac{(\mathrm{A} + u^2)(\mathrm{B} + u^2)(\mathrm{E} + u^2)}{(\mathrm{D}^2 + u^2)^2},$$

$$\mathrm{E}^{\mathrm{II}} = -\frac{12\,\mathrm{M}}{\hbar^2} \frac{e^4}{\mathrm{R}^6} \varkappa^3 \left\{ 2\varkappa \frac{(\beta'' - \beta')^2}{(\alpha'' - \alpha')^3} \frac{(\mathrm{B} + u^2)^2}{(\mathrm{D}^2 + u^2)^3} + 2 \frac{\gamma'' - \gamma'}{\alpha'' - \alpha'} \frac{(\mathrm{A} + u^2)(\mathrm{C} + u^2)}{(\mathrm{D}^2 + u^2)^2} \right\},$$

où $u = \cos\Theta$, $\mathrm{A} = 5\,[(\alpha' + \alpha'')/3(\alpha'' - \alpha')]$, relations analogues pour B et C,

$$\mathrm{E} = \mathrm{A} + 4\mathrm{P}, \qquad \mathrm{D}^2 = \mathrm{A} + 2\mathrm{P}, \qquad \mathrm{P} = \frac{\varkappa}{\alpha'' - \alpha'}.$$

On exprimera maintenant la quantité $\varkappa$ au moyen de la polarisabilité α et du nombre d'électrons périphériques $\mathfrak{N}$ de la molécule de solvant [3] assimilée à une structure électronique à couches sphériques :

$$(5) \qquad \varkappa = a_0^2 \sigma^{\frac{1}{2}} = a_0^2 \left(\frac{\alpha}{4 a_0^3 \mathfrak{N}} \right)^{\frac{1}{2}},$$

a_0 est le rayon de Bohr.

Les moyennes de E^{I} et E^{II} seront prises en supposant une distribution uniforme des molécules de solvant et une distance R_0 d'approche minimum entre les deux molécules.

En introduisant alors les quantités suivantes (écrites en unités atomiques) :

$$g = \sigma \frac{(\beta'' - \beta')^2}{(\alpha'' - \alpha')^3} (\mathrm{B}^2 \mathrm{I}''_0 + 2\mathrm{B}\mathrm{I}''_2 + \mathrm{I}''_4) + \sigma^{\frac{1}{2}} \frac{\gamma'' - \gamma'}{\alpha'' - \alpha'} (\mathrm{AC}\mathrm{I}'_0 + (\mathrm{A} + \mathrm{C})\mathrm{I}'_2 + \mathrm{I}'_4),$$

$$f = a_0 \frac{\beta'' - \beta'}{2} [\mathrm{ABE}\mathrm{I}'_0 + (\mathrm{AB} + (\mathrm{A} + \mathrm{B})\mathrm{E})\mathrm{I}'_2 + (\mathrm{A} + \mathrm{B} + \mathrm{E})\mathrm{I}'_4 + \mathrm{I}'_6],$$

$$\left[\mathrm{I}'_n = \int_{-1}^{+1} \frac{u^n}{(\mathrm{D}^2 + u^2)^2} du, \ \mathrm{I}''_n = \int_{-1}^{+1} \frac{u^n}{(\mathrm{D}^2 + u^2)^3} du \right],$$

on obtient

$$\frac{\overline{\Delta\nu}}{\nu} = -\frac{e^2}{2\pi\nu^2 m}\frac{n\alpha}{R_0^3}(4g+\gamma f), \tag{6}$$

$n = N/V$ est la densité numérique du solvant, α la polarisabilité de ses molécules. Dans une prochaine publication, on considérera le calcul effectif de α', α'', β', etc., pour HCl et l'on comparera aux valeurs expérimentales le $\Delta\nu/\nu$ calculé par (6) au moyen de ces constantes.

(*) Séance du 23 mars 1959.

(1) E. Bauer et M. Magat, *J. Phys. Rad.*, 9, 1938, p. 319.

(2) A. M. Benson et H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 1164; R. R. Wiederkehr et H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 311.

(3) H. Margenau, *Rev. Mod. Phys.*, 11, 1939, p. 1.

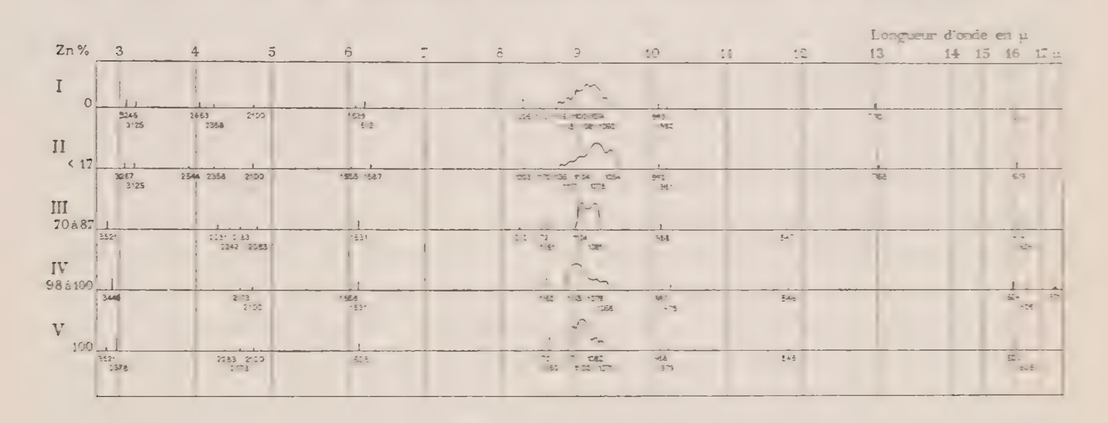
(4) Ne pas confondre α' et α'' avec la polarisabilité α qui interviendra par la suite.

(*Laboratoire des Hautes Pressions du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption infrarouges de cristaux mixtes : sulfate de cuivre et sulfate de zinc, et leur interprétation.* Note de MM. **Clément Duval** et **Jean Lecomte**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les sulfates de cuivre et de zinc forment des cristaux mixtes. L'addition au sulfate de cuivre, de quantités croissantes de sulfate de zinc, jusqu'à ce que ce dernier reste seul, amène, dans le spectre infrarouge, d'importantes modifications qu'on peut interpréter.

Il est bien connu que le sulfate de cuivre et le sulfate de zinc donnent des mixtes, constituant un des rares exemples de trimorphisme. Rappelons que le sulfate de cuivre, cristallise artificiellement avec 5 mol d'eau dans le système triclinique, et le sulfate de zinc, avec 7 mol d'eau, dans le système orthorhombique. Les spectres d'absorption infrarouges ont été enregistrés



à l'état de poudre sèche ou de poudre humectée avec du nujol, avec trois spectrographes Perkin-Elmer à double faisceau, portant respectivement des prismes en fluorure de calcium, chlorure de sodium et bromure de césium, ce qui a permis d'étudier, dans des conditions correctes, la zone comprise entre 3 et 25 μ environ. Les résultats se trouvent résumés dans la figure 1.

Les spectres d'absorption des sulfates de cuivre (I) et de zinc (V) à l'état de pureté, diffèrent l'un de l'autre, ce qui ne présente rien de surprenant étant donné, d'une part le changement de système cristallin, et d'autre part, le nombre différent de molécules d'eau. De cette manière, *il a été possible de suivre la variation progressive des spectres d'absorption entre les deux termes extrêmes* (I *et* V), *en passant par des cristaux mixtes contenant moins de* 17 % *de zinc* (II), *de* 70 à 87 % de *zinc* (III), *au-dessus de* 98 % *de zinc* (IV). On remarquera que les caractéristiques spectrales du sulfate de cuivre (I) se montrent prédominantes avec le mixte (II), qu'elles ont presque disparu avec le mixte (III), ainsi d'ailleurs qu'on pouvait s'y

attendre. Inversement, le sulfate de zinc (V) se caractérise assez mal dans le spectre du mixte (II), et prédomine dans ceux des mixtes (III) et (IV).

Bien que notre travail ne vise pas à une interprétation complète du spectre, nous devons cependant indiquer quelques attributions des bandes à des modes de vibration. Tant que l'ion $SO_4^{=}$ conserve une structure tétraédrique, on prévoit deux triples vibrations dégénérées (ν_3 et ν_4, actives en absorption), une vibration simple ν_1 et une vibration double dégénérée ν_2 (inactives en absorption). Comme on le sait, l'existence de plusieurs composantes et l'apparition des vibrations, qui devraient rester inactives en absorption, s'interprète, soit par l'existence de plusieurs molécules à la maille et par le couplage des vibrations, soit par une déformation de l'ion $SO_4^{=}$. Pour rendre compte de ce que, dans le sulfate de cuivre, 4 mol d'eau s'en vont facilement, alors que la dernière ne part qu'à beaucoup plus haute température, nous avons proposé antérieurement d'écrire : (Cu, $4H_2O$) (SO_5H_2). On fait ainsi apparaître un ion nouveau $SO_5H_2^{=}$, dont le nombre des vibrations diffère évidemment de celui de $SO_4^{=}$. Sans vouloir postuler dans le cas présent, l'existence de $SO_5H_2^{=}$, il est vraisemblable d'admettre la présence de perturbations dans les vibrations de $SO_4^{=}$, produites par la proximité d'une molécule d'eau.

La vibration ν_4 reste simple avec (I) et (II); elle devient double avec (III), (IV) et (V), où il apparaît une composante de plus grande longueur d'onde, d'intensité variable. La région entre 1200 et 1050 cm^{-1} présente une certaine complexité. Elle se compose d'un massif de bandes provenant de la vibration ν_3, dont l'aspect se modifie en passant de (I) à (V) (*fig.* 1). En particulier, son centre de gravité se déplace vers de plus courtes longueurs d'onde, à mesure qu'augmente la proportion de zinc. Quant aux maximums entre 1150 et 1210 cm^{-1}, ils possèdent une autre origine et pourraient provenir au moins partiellement de l'harmonique $2\nu_4$. Les vibrations dans le voisinage de 1000 cm^{-1} s'attribuent à l'oscillation entièrement symétrique ν_1 de l'ion $SO_4^{=}$, devenue par couplage active dans l'absorption. L'existence de deux maximums indique que la seule déformation de l'ion ne suffit pas à interpréter les résultats.

L'eau contenue dans ces cristaux se traduit par les bandes bien connues, vers 3 et 6 μ, correspondant respectivement aux vibrations de valence et de déformation. Dans la première région, tant que le cuivre se montre prépondérant, on observe deux maximums, qui se réduisent à un seul sensiblement déplacé vers de plus courtes longueurs d'onde, lorsque le zinc prend plus d'influence. La présence du cuivre conduit donc à une eau « plus liée » qu'avec le zinc. Nous retrouvons ainsi le fait que nous avons signalé depuis longtemps, que la position et le nombre des maximums de l'eau varient avec le système cristallin comme avec la quantité des molécules d'eau présentes.

Quant au maximum bien marqué vers 770 cm^{-1} pour (I) et (II), qui saute vers 846 cm^{-1} pour (III), (IV) et (V), il correspond à une vibration

en relation avec les molécules d'eau contenues dans ces cristaux, car elle disparaît lorsqu'on étudie, comme nous l'avons fait, le sulfate de cuivre avec 5 mol de D_2O ou le sulfate anhydre. Il s'agit probablement d'une rotation gênée de la molécule d'eau. Dans l'eau pure, Giguère [1] donne les nombres suivants : 710 cm^{-1} à la température ordinaire, 809 cm^{-1} à —15°C, 850 cm^{-1} à —175° C. La bande observée dans les spectres des sulfates avec (I) et (II), correspond ainsi à la bande de l'eau à — 175° C environ. Autrement dit, la rotation de ces molécules d'eau, dans les sulfates, deviendrait moins libre en passant des produits riches en cuivre à ceux riches en zinc et déjà, avec les premiers, la rotation se présenterait comme plus gênée que dans le cas de l'eau pure à la température ordinaire.

Le maximum, qui apparaît seulement avec (IV) vers 571 cm^{-1}, semble bien correspondre ainsi à une autre vibration gênée de l'eau, ainsi que les maximums très larges de (I) et (II) vers 440 cm^{-1}.

La région entre 4 et 5 μ, possédant un nombre variable de bandes faibles, s'interprète par exemple au moyen de combinaisons des vibrations de l'ion sulfate (du type $\nu_1 + \nu_3$). Pour notre problème, il suffit de constater que, comme pour les fondamentaux, on peut suivre le passage graduel des composés (I) à (V), à travers les mixtes (II), (III), (IV).

(1) P. A. Giguère et V. B. Harvey, *Canad. J. Chem.*, 34, 1956, p. 798-808.

(*Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre d'absorption du trichlorure de phosphore dans l'infrarouge lointain.* Note de MM. **Vincenzo Lorenzelli** et **Karl Dieter Möller**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons mesuré, pour la première fois, le spectre d'absorption de PCl_3 à l'état de vapeur dans la région entre 20 et 45 μ. Les quatre vibrations fondamentales s'accordent avec un modèle pyramidal : leur attribution aux maximums observés se justifie par le contour des bandes et se montre en accord avec le spectre de diffusion.

1. Nous avons utilisé un spectrographe à réseau échelette (14 traits au millimètre) et à miroirs précédemment décrit [1]. Les radiations se trouvent modulées par un disque tournant, portant, au lieu des secteurs opaques, des lamelles en NaCl ou KBr : de cette manière, seules se trouvent modulées (et, par suite, amplifiées) les radiations d'assez grande longueur d'onde pour que NaCl et KBr deviennent opaques. En plus de cette modulation sélective, on élimine des radiations du proche infrarouge au moyen de filtres et de réflexions sur des surfaces rugueuses ou des miroirs argentés recouverts d'une couche de sulfure. Une caisse métallique étanche d'un volume d'environ 2 m³ renferme l'ensemble du spectrographe. Cette enceinte doit être très soigneusement desséchée au moyen d'un courant continu d'air desséché sur une colonne d'alumine. Il était très important d'éliminer, autant que possible, la vapeur d'eau contenue dans le caisson en raison de la superposition de ses bandes propres d'absorption avec celles de PCl_3. Entre 20 et 45 μ, ce spectrographe nous a donné un pouvoir de résolution variant entre 0,5 et 2 cm^{-1}.

La cuve d'absorption, d'une longueur de 15 cm, fermée avec des fenêtres en polythène de 50 μ d'épaisseur environ, après dessèchement soigneux avec de l'air sec (pendant plusieurs heures), était remplie avec un courant d'air sec qui entraînait PCl_3 à l'état de vapeur contenu dans un ballon. Cette substance, d'un degré de pureté très élevé, provenait de la Société Carlo Erba de Milan.

2. Le spectre d'absorption infrarouge de PCl_3 a été déterminé assez récemment par P. W. Davis et R. A. Oetjen [2]. Auparavant, seule la bande vers 189 cm^{-1} avait été examinée au moyen de la méthode des rayons restants par J. K. O'Loane [3]. Le spectre de diffusion a fait l'objet de différents travaux [4]. De l'ensemble de ces résultats, on conclut que la molécule possède une structure pyramidale régulière et correspond à la symétrie C_{3v}. Les vibrations fondamentales (4 en tout) se répartissent, comme l'on pouvait s'y attendre, en deux raies Raman polarisées et deux dépolarisées. Suivant la nomenclature donnée par Herzberg, les deux premières répondent à ν_1 et ν_2 et les autres à ν_3 et ν_4.

3. Nous donnons, dans le tableau ci-contre, nos mesures comparativement aux résultats des autres auteurs.

Nous avons, en outre, trouvé deux autres bandes très faibles et larges, vers 270 et 340 cm^{-1}, que nous attribuons à des oscillations fondamentales de PCl_3O (qui peut se former en petites quantités dans l'entraînement de PCl_3 par l'air). Cette hypothèse se trouve confirmée par l'examen du spectre de diffusion publié par A. Langseth ([illegible]). On pourrait aussi prévoir une autre absorption de PCl_3O dans notre région, correspondant à la raie Raman 486.24 cm^{-1}, mais elle n'apparaît pas dans nos enregistrements, étant comprise dans l'enveloppe des bandes ν_1 et ν_3 de PCl_3.

Raman (vapeur) (Nielsen et Ward) (cm^{-1}).	Absorption (liquide) (Davis et Oetjen) (cm^{-1}).	Absorption (vapeur) (Lorenzelli et Möller) (cm^{-1}).	Attribution.
514 (*8 cd*)	507.4 ± 0.5	504 ∥ F	ν_1 (A_1)
482 (*3 d*)	493.5 ± 0.5	482 ⊥ m	ν_3 (E)
		~ 450 ⊥ ff	$\nu_2 + \nu_4$ (E)
		395 f	$2\nu_4$ (A_1 + E)
		315-280 ⊥ ff	$\nu_1 - \nu_4$, $\nu_3 - \nu_4$ (E)
256 (10)	260.1 ± 0.2	252 ∥ F (*)	ν_2 (A_1)
184 (10)	189.0 ± 0.3	adopté (198) ⊥	ν_4 (E)

(*) A cet endroit tombe aussi le deuxième ordre de la région de 500 cm^{-1} dans le spectre donné par le réseau. L'indication de l'intensité de cette bande ne saurait donc être garantie.

Les fréquences, que nous avons mesurées, se présentent en bon accord avec celles qui proviennent du spectre de diffusion et du spectre d'absorption à l'état liquide. Relativement à ce dernier, nos nombres, pour l'état vapeur, se montrent un peu plus faibles, d'une manière systématique.

Lorsqu'il est possible de les entreprendre, les études à l'état de vapeur conduisent, on le sait, à des arguments intéressants pour l'identification des vibrations, en considérant le contour des bandes d'absorption. Ainsi, nous avons mis en évidence, dans les bandes de 504 et 252 cm^{-1}, une structure avec trois branches P, Q, R qui correspond parfaitement à celle qu'on peut prévoir pour une oscillation parallèle à l'axe ternaire, d'un rotateur symétrique. De même, l'enveloppe symétrique de la bande de 482 cm^{-1} s'accorde avec la structure d'une bande perpendiculaire pour le même type de rotateur : on confirme ainsi l'attribution de l'oscillation fondamentale ν_3.

La fréquence fondamentale ν_4, qui avait été déjà mesurée par O'Loane ([3]) et par Davis et Oetjen ([2]) vers 189 cm^{-1}, sort de notre domaine. Elle se manifeste par une bande centrée vers 395 cm^{-1} qui représente le premier harmonique $2\nu_4$. Cette position conduirait à prendre, pour ν_4, à l'état de vapeur, une valeur un peu plus élevée, 198 cm^{-1}, que nous avons portée dans le tableau. En dehors des zones d'absorption vers 450 cm^{-1} et vers 280-315 cm^{-1}, que nous avons attribuées à des combinaisons, on peut prévoir aussi l'harmonique $2\nu_2$: malheureusement, il coïncide presque exactement avec ν_1, ce qui a empêché de le mettre en évidence.

(1) A. Hadni, *Ann. Phys.*, 13, 1956, p. 235.

(2) P. W. Davis et R. A. Oetjen, *J. Mol. Spectrosc.*, 2, 1958, p. 253-258; P. W. Davis, *Univ. Microfilm* 12017; *Dissert. Ann Arbor*, Michigan, 1955.

(3) J. K. O' Loane, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 669.

(4) H. Braune et G. Engelbrecht, *Z. Phys. Chem.*, B. 19, 1932, p. 303; S. Venkateswaran, *Phil. Mag.*, 14, 1932, p. 258; *ibid.*, 15, 1933, p. 263; J. Cabannes et A. Rousset, *Ann. Phys.*, 19, 1933, p. 229; J. R. Nielsen et N. E. Ward, *J. Chem. Phys.*, 10, 1942, p. 81.

(5) A. Langseth, *Z. Physik*, 72, 1931, p. 350.

(*Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Influence d'une pression statique sur la fréquence de résonance quadripolaire de* ^{81}Br *dans le paradibromobenzène.* Note de M. **André Globa**, transmise par M. Louis Néel.

A la suite des travaux de D. Dautreppe et B. Dreyfus (1) concernant l'influence de la pression sur la résonance quadripolaire dans les composés chlorés, nous avons étendu l'étude de ce phénomène au paradibromobenzène ($pBr_2\varphi$) par l'intermédiaire de son action sur la résonance quadripolaire de ^{81}Br.

Dispositif expérimental. — A la température ordinaire, la résonance apparaît à la fréquence de 223 MHz et nous l'observons à l'aide d'un oscillateur à super-réaction avec pour circuit oscillant une ligne de Lécher. Pour opérer facilement à cette fréquence, nous avons préféré placer la chambre haute pression à l'intérieur de l'inductance terminale de la ligne; cette chambre, d'un volume de 3 ml, a dû être réalisée entièrement en matière plastique transparente pour éviter toute perte haute fréquence. Nous avons cependant réussi à obtenir une bombe susceptible de résister à des pressions voisines de 200 kg/cm² sans cependant perdre trop sur le coefficient de remplissage de l'inductance, les parois de la chambre n'excédant pas 5 mm d'épaisseur. Enfin, un thermocouple permet de repérer l'écart de température de l'échantillon soumis à la compression avec celle d'un second échantillon à pression ordinaire placé à l'autre extrémité de la ligne.

Cette façon d'opérer permet de mesurer de petits écarts de fréquence dus à la compression qui risqueraient d'être camouflés par des variations trop importantes de la fréquence sous l'influence de variations de température consécutives à une compression trop rapide.

Pour diverses pressions maintenues constantes, on repère la différence des fréquences de résonance en fonction de l'écart en température. Un réseau de courbes ($\Delta\nu_Q$, ΔT) avec pour paramètre la pression P donne avec une bonne précision, à température ordinaire, une variation de 108 Hz/kg.cm^{-2} (à température constante) à comparer avec la variation de $-18{,}7$ kHz/°C (à pression constante).

Discussion des résultats. — Il était intéressant de comparer ces résultats avec ceux obtenus pour le $pCl_2\varphi$: 33 Hz/kg.cm^{-2} et $-3{,}7$ kHz/°C pour une fréquence de résonance de 34,3 MHz. On observe un effet relatif de pression 2 fois plus faible pour le $pBr_2\varphi$ alors que l'effet de température n'est que 1,4 fois plus faible.

Nous nous sommes ensuite reporté aux constantes élastiques de ces deux cristaux. En supposant qu'on puisse écrire : $\nu_Q = f(V, T)$, où V est le volume spécifique et T la température l'on obtient alors

$$\left(\frac{d\nu_Q}{dT}\right)_P = \frac{\partial f}{\partial T} - \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) = A + B, \qquad \left(\frac{\partial \nu_Q}{dP}\right)_T = \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right) = C.$$

A correspond à l'effet de température à volume constant qu'on peut déduire de la théorie de Baeyer (3), (4) en utilisant les fréquences Raman

externes [2]. L'expérience fournissant $(d\nu_Q/dT)_P$ de la première équation, on déduit B.

Il reste à vérifier : $B/C = -(\alpha/\chi)$ (α, coefficient de dilatation; χ, coefficient de compressibilité).

Contrairement au terme α, le terme χ n'est pas donné dans la littérature et nous avons dû le calculer à partir des chaleurs spécifiques et de la loi $T_f(P)$ relative à la température de fusion. Il en résulte :

Pour le $p\mathrm{Cl}_2\varphi$:

$$\frac{B}{C} = 5{,}85.10^7 \text{ C.G.S. d'après Dautreppe} \quad \text{et} \quad 3.10^7 < \frac{\alpha}{\chi} < 10^8 \text{ d'après nos calculs.}$$

Pour $p\mathrm{Br}_2\varphi$:

$$\frac{B}{C} = 10^8 \text{ d'après nos mesures} \quad \text{et} \quad 2.9.10^7 < \frac{\alpha}{\chi} < 12.10^7 \text{ d'après nos calculs.}$$

Conclusion. — Pour ces deux corps, pour lesquels la littérature est muette sur les valeurs de χ nous constatons que ces expériences en fournissent une valeur approchée.

Cependant, remarquons que si l'accord est satisfaisant pour $p\mathrm{Cl}_2\varphi$, il l'est beaucoup moins pour $p\mathrm{Br}_2\varphi$. La variation de fréquence de résonance avec la pression résulte de deux effets qui la déplacent en sens contraire :

— un effet dynamique correspondant à une augmentation des fréquences Raman avec la pression, produit une augmentation de la fréquence de résonance;

— un effet statique correspondant à une déformation de la liaison C—X entraînant une modification du gradient de champ électrique au niveau du noyau, aurait tendance dans les corps considérés à diminuer la fréquence de résonance.

Dans le $p\mathrm{Cl}_2\varphi$ où la distance entre deux atomes de chlore proches voisins est supérieure au double du rayon de Van der Waals, le second effet serait négligeable.

Par contre, dans le $p\mathrm{Br}_2\varphi$ où la distance entre deux bromes voisins est de 3,70 Å, alors que le double du rayon de Van der Waals est de 3,9 Å, nous devons attribuer à une augmentation du degré d'hybridation de la liaison C—Br au profit d'atomes proches voisins, la diminution de l'influence relative de la pression.

La comparaison des résultats obtenus sur les deux corps, met donc bien en évidence l'importance relative des effets dynamiques et statiques du réseau cristallin en résonance quadripolaire et une théorie correcte reliant la fréquence à la température devra naturellement tenir compte de ces deux effets.

(1) D. Dautreppe et B. Dreyfus, *Colloque Ampère*, 1956.
(2) Rousset et Lochet, *J. Phys. Rad.*, 3, 1942, p. 146.
(3) Baeyer, *Z. Physik*, 130, 1951, p. 227.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

RAYONS X. — *Étude de la bande d'émission K du magnésium.* Note (*) de M. **Pierre Callon**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons étudié la bande d'émission K du magnésium à l'état métallique et à l'état d'oxyde. Nous avons mis en évidence le rôle de l'oxyde dans l'émission obtenue pour le métal. Nous avons alors pu déterminer la largeur de la bande de l'oxyde et celle du métal et les comparer avec d'autres résultats aussi bien expérimentaux que théoriques.

La bande d'émission K du magnésium avait été précédemment étudiée par différents auteurs, en particulier Farineau (1), das Gupta (2) et Shaw (3). Pour le métal les résultats étaient si différents, aussi bien en ce qui concerne la forme de la bande qu'en ce qui concerne sa largeur, qu'une nouvelle étude semblait nécessaire; et ceci, d'autant plus que des anomalies de forme avaient été remarquées du côté des basses énergies de la bande. On pouvait donc se demander si des maximums apparaissant sur certains enregistrements microphotométriques n'étaient pas dus à des impuretés ou si au contraire ils appartenaient bien à la bande K ou en étaient des satellites. Dans ce dernier cas la suggestion faite par Friedel (4) de la possibilité d'une raie large vers les basses énergies de la bande se serait trouvé vérifiée.

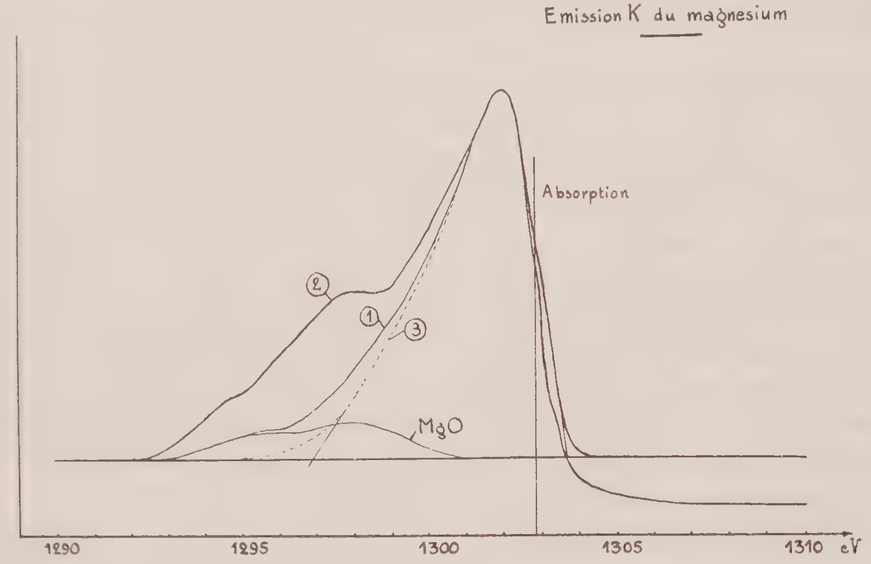
De nouvelles expériences ont donc été effectuées dans le cadre des travaux du laboratoire de Chimie physique (Faculté des Sciences, Paris), à l'aide d'un spectrographe à vide (5) équipé de cristaux de mica courbés sous 25 cm de rayon. Ces micas, utilisés en deuxième ordre, donnaient une dispersion de 1,6 eV/mm dans la région de 9,5 Å.

Nous avons ainsi obtenu des spectres de magnésium pur de différentes origines et des spectres de MgO pur. Les spectres obtenus ont été dépouillés au microphotomètre et nous en avons déduit par photométrie les courbes d'intensité en fonction de l'énergie.

La bande d'émission K de MgO présente deux maximums, l'un à 4 eV, l'autre à 6 eV du sommet de la bande du métal du côté des petites énergies. Cette bande a pour largeur totale à la base 9 eV et pour largeur « empirique » (au sens de Skinner) 7,5 eV.

Avec le métal pur, deux séries de résultats ont été obtenues : sur les clichés pris à tension peu élevée, nous avons mis très nettement en évidence l'existence de deux raies larges situées vers les basses énergies de la bande. Ces raies, dont la position des maximums coïncide avec ceux de l'émission de l'oxyde, et qui apparaissent avec une intensité plus ou moins forte suivant l'état de surface de l'anticathode et l'origine du métal la constituant (à pureté égale), sont certainement dues à la présence d'oxyde MgO. Sur les clichés pris à tension plus élevée nous avons constaté la présence de ces mêmes maximums avec une intensité plus ou moins grande. En particulier celui situé le plus près du sommet de la bande

d'émission disparaît presque entièrement par suite de la forte pente de la courbe à cet endroit (courbe 2). La courbe, donnée par Shaw relative à cette émission, avait été obtenue à tension élevée; pour cette raison elle est semblable aux nôtres prises dans des conditions d'excitation similaires, quant à l'influence de l'absorption propre sur la forme du bord de grande énergie de la bande. Par contre, les maximums signalés ne sont plus visibles.



Ces deux séries de spectres ont permis la détermination de la largeur de la bande en donnant la possibilité, d'une part de tracer la forme véritable de celle-ci vers les petites énergies en ôtant la contribution due à l'oxyde et d'autre part de trouver la limite d'émission vers les grandes énergies à l'aide du spectre obtenu à basse tension sans absorption propre dans l'anticathode. Nous avons pu ainsi déterminer la forme de la bande d'émission K du magnésium.

Les résultats suivants ont été obtenus pour la largeur de cette bande :

Farineau (1).	das Gupta (2).	Callon.	Sommerfeld.	Raimes (6).
7,7	11	6,8 ± 0,5	7,1	7

valeurs données en électrons-volts.

Lors du processus d'émission K, il se produit un trou, donc une charge positive dans le niveau interne de l'atome. D'après Friedel (4) il serait alors possible qu'un niveau soustrait de la bande de valence fasse écran à cette charge. La possibilité d'un tel processus serait vérifiée par la présence d'une raie large vers les basses énergies de la bande. Or, ceci n'est pas mis en évidence par nos expériences : aucune raie n'a pu être décelée autre que celle provenant de la superposition de l'émission de l'oxyde. Catterall et Trotter (7) pensent, contrairement à Jones et Schiff, que la présence de

ce trou dans le niveau interne ne doit pas avoir d'influence notable ni sur la distribution énergétique des électrons ni sur la probabilité de transition; notre résultat n'infirme pas leurs conclusions.

D'un autre côté, des études théoriques sur l'élargissement des bandes d'émission, et des évaluations sur les largeurs brutes et les valeurs de ces queues de bandes vers les basses énergies ont conduit Raimes (6), à partir des théories de Bohm et Pines et des considérations de Jones (8), à attribuer au magnésium la valeur donnée ci-dessus. Nos résultats sont en bon accord avec ces prévisions ainsi qu'avec les résultats expérimentaux de Skinner sur la bande L (9).

(*) Séance du 23 mars 1959.

(1) J. Farineau, *Ann. Phys.*, 10, 1938, p. 20.
(2) K. Das Gupta, *Ind. J. Phys.*, 20, 1946, p. 227.
(3) C. H. Shaw, *Symposium Amer. Soc. for Metals*, 1956, p. 13-61.
(4) J. Friedel, *Phil. Mag.*, 43, 1952, p. 153.
(5) Y. Cauchois, *J. Phys. Rad.*, 6, 1945, p. 89.
(6) S. Raimes, *Phil. Mag.*, 45, 1954, p. 727.
(7) J. A. Catterall et J. Trotter, *Phil. Mag.*, 36, 1958, p. 1424.
(8) H. Jones, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 1072.
(9) H. W. B. Skinner et J. E. Johnston, *Proc. Roy. Soc.*, A, 161, 1937, p. 420.

PHYSIQUE DU SOLIDE — *Sur le caractère non linéaire en fonction de l'intensité de la pulvérisation cathodique à haute énergie et sa variation en fonction de la température.* Note (*) de MM. **Charles Cassignol** et **Gaston Ranc**, présentée par M. Francis Perrin.

Une théorie nouvelle de la pulvérisation cathodique à haute énergie a pu être élaborée à la suite de l'observation d'un écart à la linéarité de ce phénomène par rapport à l'intensité des courants d'ions incidents. Cette théorie permet de prévoir une influence de la température de la cible sur le taux de pulvérisation cathodique. Cette influence est recherchée et mise en évidence.

Les observations les plus nombreuses de pulvérisation cathodique à haute énergie ont lieu lors de la collection d'isotopes enrichis dans les séparateurs électromagnétiques. L'énergie des ions positifs est comprise entre 20 et 50 keV. La nature des ions incidents, le matériau du collecteur et l'intensité des faisceaux sont essentiellement variables. Dans la plupart des cas, le faisceau incident provoque une érosion caractéristique. Les isotopes se déposent seulement sur les parois du collecteur masquées par rapport à l'impact direct, mélangés à une certaine quantité du matériau du collecteur.

Cependant, des exceptions sont signalées dans la bibliographie spécialisée [1]. Un cas particulier que nous avons observé nous-mêmes est celui de faisceaux d'ions de magnésium irradiant des cibles de cuivre ou de tantale maintenues à la température ambiante. L'incidence des ions étant normale, aucune érosion de la cible et aucun rebondissement ne sont décelables. Le dépôt a lieu à l'endroit de l'impact direct et il semble quantitatif.

Les théories existantes ne sont pas entièrement satisfaisantes [2], [3]. Faisant appel à des mécanismes d'interaction à l'échelle microscopique entre les particules incidentes et les atomes de la cible, elles impliquent le caractère de linéarité en fonction de l'intensité ou de la densité des faisceaux incidents. Aucune influence de la température n'est signalée en dehors de phénomènes distincts de la pulvérisation cathodique (vaporisation d'isotopes volatils ou diffusion dans la masse du collecteur).

Une observation nous a conduits à préciser le mécanisme de la pulvérisation cathodique. Une plaque de cuivre était exposée, sous l'incidence normale, au bombardement d'un faisceau d'ions de cadmium d'énergie 30 keV médiocrement focalisé. On constate (*fig.* 1) l'érosion caractéristique dans les régions de plus forte densité. Au contraire, dans les régions de faible densité, l'état de surface initial est conservé et il se forme un dépôt de cadmium reconnaissable à sa couleur. Le contour de ce dépôt exclut sa formation à partir d'atomes d'énergie thermique. On voit que le taux de pulvérisation cathodique (rapport du nombre d'atomes pulvérisés au nombre d'ions incidents) n'est pas indépendant de la densité ionique

(il est supérieur à l'unité dans les régions de forte densité et inférieur à l'unité dans les régions de faible densité).

Ce fait nous a amenés à formuler l'hypothèse que le taux de pulvérisation cathodique est principalement lié à l'état du réseau cristallin de la surface de la cible. Si la densité de courant est faible, les dommages créés par le



Fig. 1.

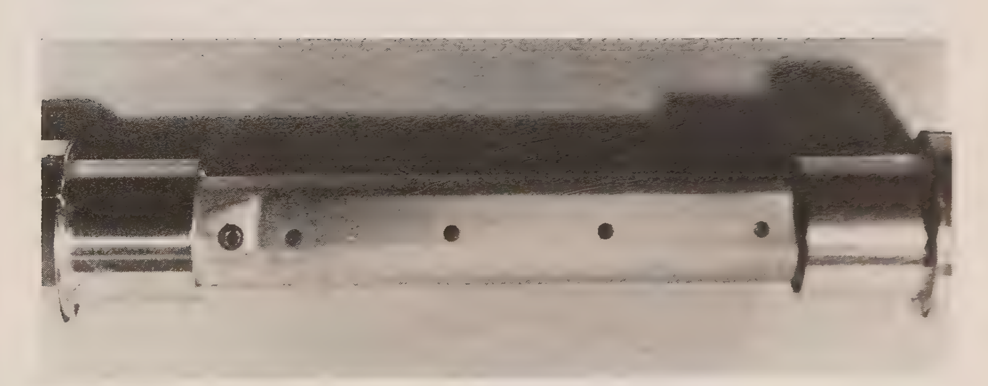


Fig. .

bombardement ionique ont le temps d'être réparés par l'agitation thermique entre deux chocs consécutifs au même endroit. Les atomes de la cible restent alors solidement liés entre eux. Le taux de vaporisation cathodique est faible. Un dépôt pourra se former. L'inverse se produit quand la densité de courant est forte.

Cet essai de théorie permet de prévoir une influence de la température de la cible, toutes choses égales par ailleurs, sur le taux de pulvérisation cathodique. En effet, le temps de guérison du réseau doit diminuer quand

la température s'élève. Cette influence n'est pas signalée dans la bibliographie, mais nous avons pu la mettre en évidence dans un cas particulier.

La cible était constituée par une surface de cuivre, dans une direction de laquelle a été réalisé un gradient de température constant. Les températures extrêmes étaient 15 et 240° C. Un faisceau d'ions de cadmium, de 30 keV d'énergie, était balayé linéairement devant la cible ($f = 0,2$ Hz), afin de réaliser une densité moyenne de courant constante sur toute la surface. La cible était disposée perpendiculairement aux ions incidents. La densité moyenne de courant était de 70 μA/cm². La densité superficielle du cadmium, calculée pour un rendement unité de la cible, aurait été, compte tenu de la durée de l'expérience (6 h), de l'ordre de 150 μg/cm², correspondant à une épaisseur de 0,2 μ environ.

A la fin de l'expérience, le côté refroidi de la cible (*fig.* 2, partie gauche) présente la coloration du cuivre et l'aspect typique rugueux dû à la vaporisation cathodique, sans la moindre trace de dépôt de cadmium. Au fur et à mesure qu'on s'éloigne du côté refroidi, les traces laissées par la vaporisation cathodique s'estompent et font place à un dépôt de cadmium dont l'épaisseur croît (*fig.* 2, partie droite).

La destruction de la structure du réseau par l'irradiation et sa restitution sous l'effet de l'agitation thermique sont normalement des mécanismes en antagonisme. Dans tous les cas décrits, l'un des deux mécanismes l'emporte de beaucoup sur l'autre, ce qui entraîne la linéarité apparente du phénomène en fonction de l'intensité, qu'il s'agisse d'érosion ou de dépôt. Dans la plage expérimentale que nous avons pu réaliser, les valeurs de la densité de courant et de la température sont telles que les mécanismes antagonistes ont une importance comparable. Il est alors possible de modifier le taux de pulvérisation en faisant varier la densité de rayonnement ou la température de la cible.

(*) Séance du 23 mars 1959.

(1) M. L. Smith, *Electromagnetically enriched isotopes and mass spectrometry*, Butterworths Sc. Publ., 1956, p. 53.

(2) D. T. Goldman et A. Simon, *Phys. Rev.*, 111, n° 2, 1958, p. 383.

(3) F. Seitz et J. S. Koehler, *Solid State Physics*, édité par F. Seitz et D. Turnbull, Academic Press Inc., New-York, 2, 1956, p. 321.

(*Section des Réactions nucléaires à Basse énergie C. N. E., Saclay.*)

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Mesure du champ magnétique terrestre par un maser à résonance nucléaire.* Note de MM. **Henri Benoit** et **Jacques Hennequin**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons exploré la zone des champs faibles avec un maser analogue à celui déjà décrit (1). Cette méthode s'est montrée assez sensible pour que nous puissions poursuivre des essais au laboratoire même.

Expériences. — Nous avons opéré entre les fréquences $f_1 = 35$ kHz et $f_2 = 925$ Hz, correspondant à des champs $H_1 = 8{,}25$ et $H_2 = 0{,}22$ gauss. Le champ directeur est la superposition du champ terrestre déformé par les matériaux magnétiques voisins, du champ de fuite de l'aimant H_f et du champ vertical produit par une paire de bobines d'Helmholtz parcourues par un courant i. Pour $i = 0$, la fréquence a été trouvée voisine de $f_0 = 1620$ Hz avec des fluctuations dans le temps de l'ordre de 1 à 2 % : le champ terrestre déformé fluctue donc autour de $H_0 = 0{,}380$ gauss.

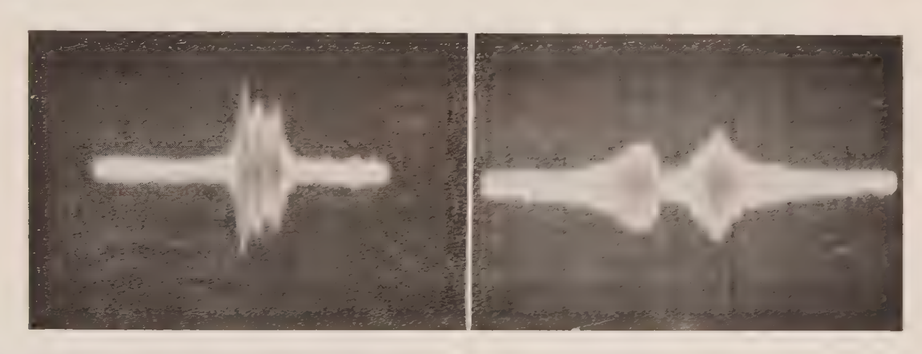


Fig. 1 *a*. Fig. 1 *b*.

a. Fonctionnement en maser : balayage en champ, 6,5 mG; tension sur la bobine, 0,4 mV efficace.
b. Signal d'absorption : balayage en fréquence, 22 Hz; même gain vertical.

Nous avons pu utiliser entre 35 et 1,05 kHz la même self de détection comportant 900 tours de fil de 30/100 pour un volume utile de liquide de 20 ml. mais le signal étant fonction croissante de $L\omega$, nous avons été amenés à employer aux champs voisins du champ terrestre une self de 3 000 tours du même fil et un volume de liquide de 35 ml. La figure 1 montre des oscillogrammes ainsi obtenus.

Précision. — L'expérience ainsi réalisée permet de mesurer, en quelques secondes, la fréquence $f = \omega/2\pi$ d'oscillation du maser avec une précision correspondant à la stabilité du champ terrestre durant le même temps. Mais il reste à étudier le lien entre cette fréquence et la valeur du champ terrestre H_t; la fréquence de résonance nucléaire des protons dans un champ H donnée par $\omega_N = \gamma H$ présente un écart Δf avec la fréquence f d'oscillation. Cet écart, qui est l'entraînement de fréquence propre au

maser, reste faible; nous analyserons ultérieurement son influence et on le négligera ici.

Mais, même si l'expérience est réalisée à l'extérieur, le champ H sur l'échantillon est égal au champ terrestre H_t augmenté du champ de fuite H_f de l'électroaimant et du champ induit H_i créé par le dipôle équivalent induit dans la masse de fer de l'aimant par le champ H_t. Nous avons examiné l'influence de ces deux champs perturbateurs.

Influence du champ de fuite. — Le champ de fuite H_f est ici sensiblement horizontal et dépend de l'intensité I du courant de polarisation dans l'électroaimant. Nous avons donc étudié, pour $i = 0$, la fréquence f en fonction de I. Les résultats sont portés sur la figure 2 qui suggère que H_f doit s'annuler pour une certaine valeur de I.

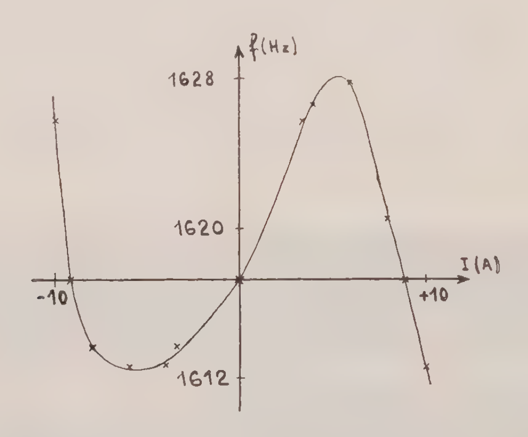


Fig. 2. — Fréquence de résonance en fonction du courant de polarisation dont dépend le champ de fuite de l'électroaimant.

Pour trouver cette valeur nous avons utilisé le fait que, grâce à la valeur élevée du temps de relaxation T_1, la polarisation ne disparaît pas instantanément lorsqu'on coupe le courant I. Nous avons pu ainsi observer le signal d'absorption jusqu'à 10 s après la coupure de I à un moment donc où le champ de fuite H_f a disparu. Puis nous avons trouvé deux valeurs de I, dans un sens et dans l'autre, telles que la résonance reste observable avec la même fréquence d'accord du circuit, avant et après suppression de I. Pour l'électroaimant Beaudouin utilisé, du type 107, ces valeurs remarquables de courant, qui correspondant à $H_f = 0$ à une distance de 2,3 m du centre de l'entrefer, sont $I_1 = + 8{,}9$ et $I_2 = - 9{,}2$ A, soit un champ de polarisation voisin de 6 800 gauss. Cette dissymétrie des courants doit venir de la géométrie de notre appareillage.

Influence de la proximité de l'aimant. — Pour évaluer l'ordre de grandeur de la perturbation causée par la présence de la masse de fer, nous l'avons assimilée à une sphère de diamètre 50 cm, longueur voisine de la plus grande dimension de la culasse. Ce problème de l'influence d'un champ uniforme H_0 sur une sphère de rayon a et perméabilité μ placée dans un

milieu de perméabilité μ_0 est classique. Le champ H_i a pour composantes (*fig.* 3)

$$\Delta H_z = H_z - H_0 = b H_0 \frac{a^3}{r^3}(2\cos^2\theta - \sin^2\theta),$$

$$H_x = 3 b H_0 \frac{a^3}{r^3}\sin\theta\cos\theta,$$

où

$$b = \frac{\mu - \mu_0}{\mu + 2\mu_0} \simeq 1.$$

Dans nos expériences, $(a/r) \simeq (1/10)$ et $\theta \simeq 70^\circ$, valeur de l'inclinaison. La composante H_x, qui est de l'ordre de 10^{-3} H_0 a une influence de l'ordre de 10^{-6} étant perpendiculaire à H_0. D'autre part, $(\Delta H_z/H_0) = 6{,}5 \cdot 10^{-4}$.

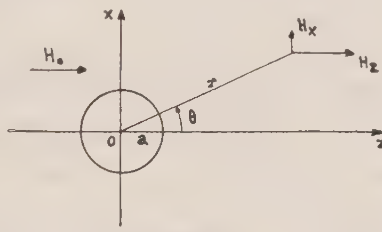


Fig. 3.

Mais, pour $\operatorname{tg}\theta = \sqrt{2}$, soit $\theta \simeq 55^\circ$, ΔH_z s'annule, c'est-à-dire que H_i est perpendiculaire à H_0 : c'est pour cet angle que l'influence perturbatrice de H_i est minimale. On peut exploiter cette situation en inclinant de 10 à 15° sur l'horizontale, la droite joignant le centre de l'électroaimant à la sef de détection.

En conclusion, ce dispositif s'avère effectivement utilisable pour mesurer le champ magnétique terrestre.

Nous attendons actuellement un électroaimant et une pompe mieux adaptés à ce genre d'expérience, et espérons ainsi améliorer les résultats obtenus. Nous comparerons alors les indications de ce nouvel appareil avec ceux qui sont déjà utilisés.

(1) H. Benoit, P. Grivet et H. Ottavi, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1985.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Faculté des Sciences*, B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de la désassociation et de la complexation d'alcools et phénols.* Note (*) de M[lles] MARYVONNE MARTIN et FRANÇOISE HÉRAIL, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons étudié par résonance magnétique nucléaire la désassociation et la complexation des alcools éthylique et benzylique, phénol, *o*- et *p*-chlorophénol, salicylate de méthyle dans deux groupes de solvants : solvants uniquement désassociants (CCl_4, C_6H_{12}); solvants produisant à la fois désassociation et complexation (dioxanne, pyridine).

Les mesures sont effectuées à 25 MHz (Trüb-Taüber; 20° C; repère cyclohexane, bandes latérales).

Le tableau ci-dessous montre que, pour les *produits purs*, la raie du proton de OH se déplace vers les champs croissants lorsqu'on passe des alcools aux phénols; la chélation du salicylate se traduit par une valeur élevée.

	C_2H_5OH	$C_6H_5CH_2OH$	$(o)ClC_6H_4OH$	$(p)ClC_6H_4OH$	C_6H_5OH	$C_6H_4OH\,COOCH_3$
$\delta.10^6$ ...	3,88	4,0	5,12	6,16	6,56	9,52

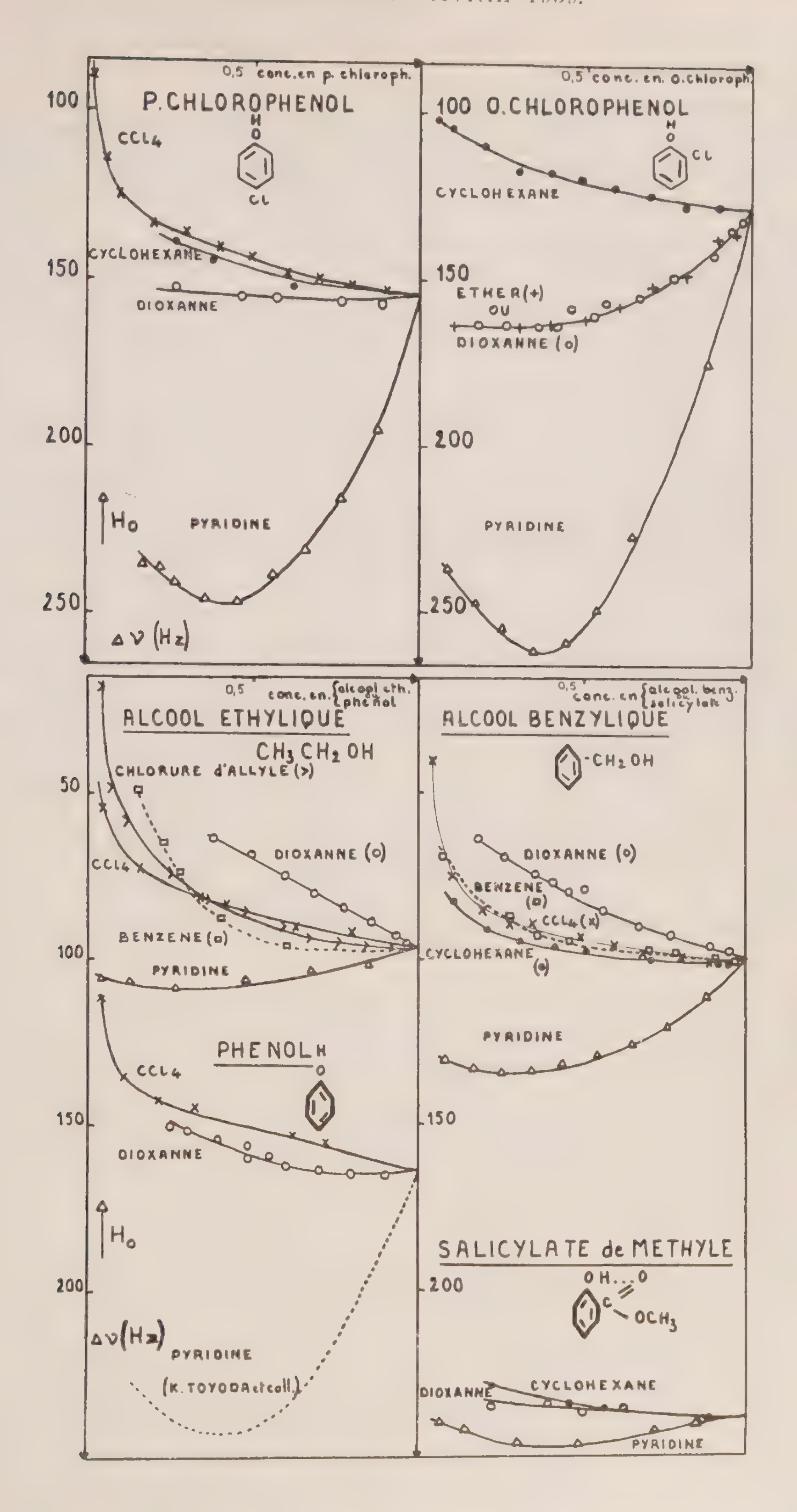
Soulignons que notre étude se base sur deux effets antagonistes : la désassociation se traduit par un déplacement de la raie OH vers H_0 élevé, tandis que la complexation produit un effet en sens inverse.

1. DÉSASSOCIATION. — *a.* C_6H_{12}, CCl_4. — Les courbes correspondantes permettent de suivre la *destruction des liaisons*-H *intermoléculaires*; le « shift » δ entre le produit pur et la dilution infinie (extrapolation difficile) peut constituer une mesure du degré d'association à l'état pur. Cependant ce procédé reste très imparfait et il serait indispensable d'examiner les produits à l'état de *vapeur*.

Rappelons que les protons de OH, présents en solution sous deux formes moléculaires différentes, ne donnent lieu qu'à une seule raie en raison des phénomènes d'échange; ceci expliquerait également que nous ne retrouvions pas les deux formes cis et trans de l'*o*-chlorophénol décelées par infrarouge.

Le « shift » de désassociation de l'*o*-chlorophénol, *très inférieur* à celui des phénol et *p*-chlorophénol ([1]), résulterait de l'action du chlore en ortho. Le phénomène est encore plus net dans le cas du salicylate (chélation intramoléculaire).

b. Dioxanne. — Son effet de désassociation plus intense que celui des solvants inertes est en contradiction apparente avec l'existence d'un effet de complexation dioxanne-alcool (déplacement en sens inverse). Il faut donc admettre que les *solvants polaires* (moment local du dioxanne) possèdent ici un *pouvoir désassociant plus élevé* que les solvants inertes, dont l'effet ne se manifeste qu'aux fortes dilutions.


0,5 conc. en p. chloroph.
P. CHLOROPHENOL
CCL4
CYCLOHEXANE
DIOXANNE
PYRIDINE
H0
Δν (Hz)
100
150
200
250
0,5 conc. en O. chloroph.
O. CHLOROPHENOL
CL
CYCLOHEXANE
ETHER (+) OU DIOXANNE (o)
PYRIDINE
0,5 conc. en {alcool eth. / phenol
ALCOOL ETHYLIQUE
CH3 CH2 OH
CHLORURE d'ALLYLE (>)
DIOXANNE (o)
CCL4
BENZENE (□)
PYRIDINE
PHENOL
CCL4
DIOXANNE
H0
Δν (Hz)
PYRIDINE
(K. TOYODA et coll.)
50
0,5 conc. en {alcool benz. / salicylate
ALCOOL BENZYLIQUE
-CH2 OH
DIOXANNE (o)
BENZENE (□)
CCL4 (x)
CYCLOHEXANE (•)
PYRIDINE
SALICYLATE de METHYLE
OH...O
OCH3
DIOXANNE
CYCLOHEXANE
PYRIDINE

2. Complexation. — *Dioxanne ou pyridine.* — Le déplacement vers H^0 décroissant est marqué, dans le cas de la pyridine, par un *minimum* de position variable avec le soluté ([3]).

Pour rendre compte de nos résultats, nous devons admettre la superposition de deux phénomènes de sens inverses. Si *pour le dioxanne la désassociation l'emporte souvent* (sauf pour l'*o*-chlorophénol), *la complexation est l'effet prédominant dans le cas de la pyridine.*

Les calculs permettant de déterminer la courbe réelle de complexation (sans minimum) ([4]) à partir des courbes expérimentales de désassociation dans CCl_4, ne peuvent donner ici des résultats satisfaisants du fait de la désassociation imparfaite par ce solvant, et de l'impossibilité qui en résulte d'obtenir avec précision le « shift » correspondant au monomère. Le point facilement extrapolé dans le cas de l'*o*-chlorophénol ne doit pas être utilisé car il correspond à un *monomère lié intramoléculairement*, alors que la courbe théorique de désassociation par la pyridine conduirait à un « shift » beaucoup plus faible (dû à la destruction de cette liaison intramoléculaire).

(*) Séance du 23 mars 1959.

([1]) Fait déjà signalé par Huggins, Pimentel et Shoolery ([2]) pour phénols + CCl_4. Toutefois, leurs résultats sont en désaccord avec les nôtres, notamment pour l'*o*-chlorophénol

([2]) C. Huggins, G. Pimentel et J. Shoolery, *J. P. C.*, 60, 1956, p. 1311.

([3]) K. Toyoda, T. Ikenoue et T. Isobe, *J. C. P.*, 28, n° 2, 1958, p. 356.

([4]) G. Mavel, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1505.

ÉTATS DE SURFACE. — *Étude expérimentale de l'effet électrovisqueux : influence de la dimension des particules.* Note (*) de MM. **Jean-Baptiste Donnet** et **Claude Reitzer**, présentée par M. Jacques Duclaux.

L'étude expérimentale de la viscosité d'une série de sols de noir de carbone montre que la viscosité varie en fonction inverse du diamètre arithmétique moyen des particules et tend vers la valeur prévue par la théorie d'Einstein lorsque les dimensions des particules augmentent. L'allure expérimentale du phénomène n'est pas en accord avec les théories de l'effet électrovisqueux.

L'augmentation de viscosité qui accompagne la diminution de diamètre des particules a été signalée à diverses reprises ([1]), ([2]), ([3]), ([4]), ([5]), ([6]), ([8]).

Nous avons montré récemment ([7]) que la viscosité d'un sol aqueux de noir de carbone, contenant des particules de dimensions données, est pratiquement indépendante de la charge portée par les particules à condition que celle-ci soit suffisante pour que le sol soit physiquement stable. Nous nous intéressons ici à l'influence de la dimension des particules sur la viscosité des sols de noir de carbone dont la solubilisation dans l'eau est obtenue par le traitement déjà décrit qui confère aux particules des groupements superficiels COOH et OH dont on peut faire varier la teneur dans de larges limites.

Les dimensions des différents types de noir utilisés dans cette étude sont données dans le tableau I où nous désignons les noirs par leur nom commercial et où l'on donne le diamètre arithmétique moyen d des particules mesuré au microscope électronique ([3]). La courbe de répartition des diamètres est assez resserrée sauf pour le « Sterling » FT et le « Sterling » MT qui sont polydispersés.

La charge moyenne portée par les particules a été déterminée expérimentalement grâce à la mesure du pH des sols, en admettant que les ions H^+ du sol proviennent essentiellement de la dissociation des groupements ionisables, ce qui permet, la concentration d'un sol dont on a mesuré le pH étant connue, de calculer facilement le nombre de groupes dissociés par particule, c'est-à-dire aussi sa charge électrique effective moyenne en solution.

A titre indicatif nous donnons également dans ce tableau la teneur des noirs traités en groupements OH et COOH telle qu'on peut la déterminer par dosage chimique au diazométhane.

Pour les noirs « Carbolac I » et « Elf I » dont nous avons donné déjà les résultats détaillés de l'étude viscosimétrique ([7]) nous donnons ici la valeur de la charge à partir de laquelle la viscosité devient constante. Pour les trois autres noirs nous avons utilisé des échantillons dont les particules portaient une charge élevée, ainsi qu'on le verra dans le tableau I, et dont il y a

lieu de penser qu'elle est largement supérieure au minimum nécessaire pour atteindre la viscosité limite indépendante de la charge.

TABLEAU I.

Type de noir.	Diamètre moyen des particules (Å).	Teneur en OH en milli-molécules pour 100 g	Teneur en COOH en milli-molécules pour 100 g.	Nombre de groupes COOH par particule.	Charge moyenne par particule d'après le pH du sol.
Carbolac I........	110	100	500	$4 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^3$
Elf I.............	238	20	80	$6 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^3$
Sterling V........	510	4	28	$2,2 \cdot 10^4$	$6,5 \cdot 10^3$
» FT.......	1870	2,2	12	$4,2 \cdot 10^5$	$1,65 \cdot 10^5$
» MT......	4724	1,4	5	$3,4 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^6$

Les mesures de viscosité ont été faites à 25° C au viscosimètre d'Ubbelohde. Le tableau II donne pour les noirs « Sterling » V, FT et MT la valeur de K de sols à différentes concentrations. On voit que K est constant aux erreurs d'expérience près; nous reportons également dans le tableau II les valeurs de K trouvées par ailleurs pour les noirs « Carbolac I » et « Elf I ».

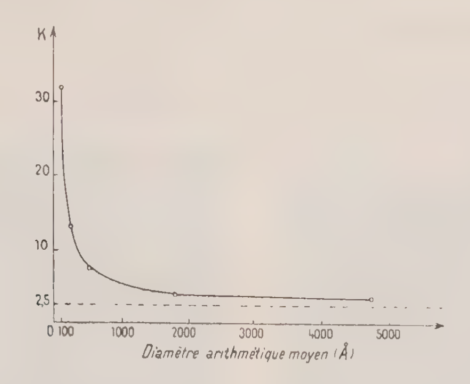
TABLEAU II.

Type de noir.	Concentration (g pour 100 cm³).	K mesuré.	K moyen.
Sterling MT (4724 Å)...............	0,179	2,8	3,2
	0,308	3,3	
	0,359	3,3	
	0,572	3,4	
Sterling V (510 Å)..................	0,084	7,4	7,5
	0,187	7,8	
	0,420	7,5	
	0,581	7,2	
Sterling FT (1870 Å)...............	0,106	4,5	4,0
	0,177	3,8	
	0,359	3,9	
	0,627	4,0	
	Valeur limite de K (palier).		
Elf I (238 Å)......................		13	
Carbolac I (110 Å)..................		33	

La variation de K avec le diamètre moyen des particules a été reproduite dans la figure 1 et l'on constate qu'elle est très rapide entre 100 et 1000 Å, K tendant vers la valeur prévue par Einstein quand $\bar{d}$ augmente. La courbe $K = f(\bar{d})$ est assez bien représentée par l'expression $K = 2,5 + \left[(2,7 \cdot 10^3)/\bar{d}\right]$ où $\bar{d}$ est exprimé en angströms.

Il semble que nos expériences effectuées sur un modèle indubitablement rigide, sphérique et peu sujet à solvatation, confirment de façon certaine l'influence de la dimension des particules sur la viscosité des sols,

Cette influence est vraisemblablement due à la charge des particules mais l'allure expérimentale du phénomène n'est pas celle prévue par les théories de l'effet électrovisqueux (9), (10) qui prévoient que K doit varier comme l'inverse du carré du diamètre moyen.



Ce désaccord de l'expérience avec la théorie qui vient s'ajouter à celui que nous avons déjà mis en évidence en ce qui concerne l'influence de la charge nous amène à conclure qu'une théorie convenable de la viscosité des solutions de particules électriquement chargées est encore à faire.

(*) Séance du 23 mars 1959.

(1) E. A. Hauser et D. S. Le Beau, *Koll. Z.*, 86, 1939, p. 105.
(2) A. von Buzagh et E. Erenyi, *Koll. Z.*, 91, 1940, p. 278.
(3) S. Oden, *Z. Phys. Chem.*, 80, 1912, p. 709.
(4) A. Boutaric et S. Thévenet, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 746.
(5) J. Duclaux et D. Sachs, *J. Chim. Phys.*, 28, 1931, p. 511; D. Sachs, *ibid.*, 29, 1932, p. 280.
(6) A. Dobry-Duclaux, *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 28.
(7) J. B. Donnet et C. Reitzer, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 694, et *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 929.
(8) J. B. Donnet, *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 1.
(9) M. von Smoluchowski, *Koll. Z.*, 18, 1916, p. 194; W. Krasny-Ergen, *ibid.*, 74, 1936, p. 172.
(10) F. Booth, *Proc. Roy. Soc. London*, 203 A, 1950, p. 533.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de la trempe et du revenu à la température ordinaire d'alliages uranium-chrome à très faible teneur en chrome.* Note (*) de MM. **Jean Delaplace** et **Roland Bigot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont étudié par dilatométrie isotherme et microcinématographie l'influence de la vitesse de trempe et de la teneur en chrome sur le revenu, à la température ordinaire, de la phase β des alliages uranium-chrome trempés depuis les domaines β ou γ.

Les alliages de teneurs respectives 0,05, 0,37 et 0,50 Cr at %, préparés au Département de Métallurgie du C. E. N. de Saclay, ont été trempés depuis les domaines β ou γ jusqu'à la température ordinaire dans les milieux de trempe suivants que nous caractérisons par la vitesse de refroidissement à [illegible] (fig. 1) : argon gazeux ; solution aqueuse de $CH_3CO_2NH_4$;

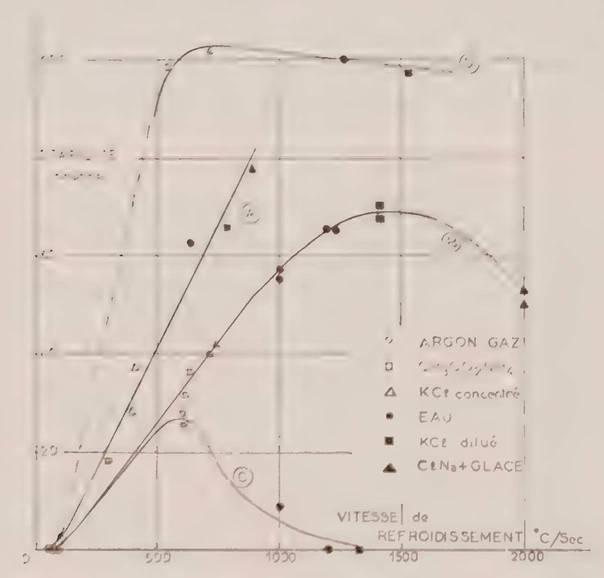


Fig. 1. — Relations entre la stabilité de la phase β et la vitesse de refroidissement pour les alliages U-Cr à 0,05, 0,37 et 0,50 at % Cr.
A : 0,37 at % trempé de β ;
B : 0,37 at % trempé de γ ;
C : 0,05 at % trempé de γ ;
D : 0,50 at % trempé de γ.

solution aqueuse concentrée de KCl ; eau ; solution diluée de KCl ; saumure NaCl + glace. Les vitesses de refroidissement sont mesurées par le procédé déjà décrit par l'un d'entre nous ([1]).

Trois méthodes permettent d'identifier la phase β : la micrographie, le cliché de Debye-Scherrer par réflexion et l'analyse dilatométrique isotherme.

Pour les très faibles teneurs en chrome, la phase β se transforme en phase α

à la température ordinaire : nous suivons la cinétique de cette transformation par dilatométrie isotherme grâce à la contraction $\Delta v/v_{\text{théorique}} = 0{,}0144$ qui l'accompagne. Nous caractérisons la stabilité de la phase β à la température ordinaire par le temps qui sépare la trempe de la fin de la contraction.

La comparaison des courbes A et B montre que, dans des conditions de trempe voisines, la phase β conservée est plus stable lorsque la trempe est effectuée depuis le domaine β.

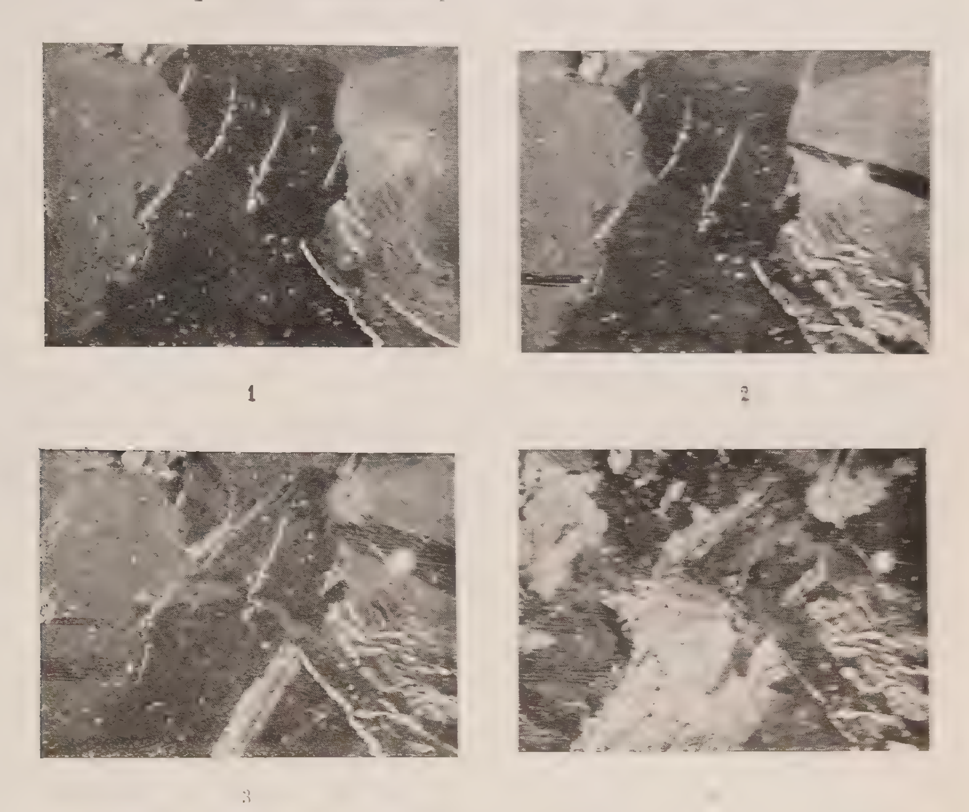


Fig. 2. — Micrographies mettant en évidence la formation de la phase α par revenu de la phase β à la température ordinaire dans un alliage U-Cr à 0,37 at % (G × 100) :
1, structure de trempe (phase β) ;
2, revenu de 6 h 30 ;
3, revenu de 11 h ;
4, structure α finale.

Pour les trois alliages étudiés, la stabilité de la phase β obtenue par trempe à partir du domaine γ passe par un maximum net pour les teneurs 0,05 et 0,37 at % (courbes B, C et D).

La transformation suit la loi : $\log [x/(100 - x)] = Kt + C$ [2] qui caractérise un phénomène autocatalytique ; x est le taux d'avancement de la transformation et t le temps. L'amplitude des contractions [illegible] dans les trempes faites à partir de γ peut s'écarter largement de la valeur théorique. Pour l'alliage à 0,05 at % elle ne dépasse pas 4 % de cette valeur. En fin de trempe les phases α et β coexistent dans l'échantillon

La transformation de l'alliage à 0,37 at % a été suivie par microcinématographie. La surface de l'échantillon, polie électrolytiquement et protégée par une atmosphère d'argon, est photographiée en lumière polarisée par une caméra à la cadence de 1 image par 100 s. Après une période d'incubation variant de quelques heures à 15 h, des aiguilles de phase α apparaissent (micrographie n° 2) puis se développent dans le sens de leur longueur aussi longtemps qu'elles ne rencontrent pas d'obstacle. Lorsqu'une aiguille rencontre une fissure, une inclusion, une aiguille d'uranium α déjà formée, un joint de grain, sa croissance longitudinale est bloquée et elle se développe dans le sens de la largeur (micrographies nos 2 et 3). Les micrographies 1, 2, 3 et 4 représentent quelques stades de cette évolution.

Dans les alliages à 0,37 et 0,50 at % la contraction est précédée d'une dilatation qui obéit à une loi ayant même expression que la loi de contraction. Cette dilatation est d'autant plus importante que l'échantillon est plus fissuré.

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) R. Bigot et R. Faivre, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 774; *Revue de Métallurgie*, 53, n° 2, 1956, p. 131-138.

(2) J. B. Austin et R. L. Rickett, *Trans. A. I. M. E.*, 135, 1939, p. 396.

(*Laboratoire de l'État Métallique, École Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines, Nancy.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude dilatométrique entre l'ambiante et 550° C du système zirconium-hydrogène.* Note (*) de MM. **Lucien Espagno**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, présentée par M. Albert Portevin.

L'emploi d'un dilatomètre différentiel de haute sensibilité permet de déterminer directement la limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium α et la solubilité de l'hydrure δ.

Nous avons montré dans une précédente Note ([1]), comment une analyse dilatométrique permet de déterminer de façon précise, les caractéristiques de la transformation eutectoïde dans le système zirconium-hydrogène.

L'objet de la présente Note est de montrer que cette méthode permet également de préciser la limite des domaines à une et deux phases entre l'ambiante et 550°, problème résolu de façon indirecte et incomplète jusqu'ici.

Schwartz et Mallet ([2]) font des études de diffusion et extrapolent les courbes donnant la concentration de l'hydrogène dans le zirconium en fonction de la distance à l'interface hydrure-métal, pour lequel la concentration représente la limite de solubilité en phase α. Gulbransen ([3]) étudie l'équilibre thermodynamique et porte le logarithme de la pression d'équilibre en fonction de l'inverse de la température absolue, pour des concentrations données. Douglas ([4]) mesure la quantité de chaleur emmagasinée par un échantillon à teneur déterminée, entre une température variable et 0° C, et tient ensuite compte des calories libérées au cours de l'hydrogénation pour tracer un réseau d'isothermes donnant une quantité de chaleur caractéristique de la teneur en hydrogène et de la température. Les changements de phase correspondent aux points singuliers de ce réseau.

Contrairement à ces méthodes par extrapolation complexe, la dilatométrie nous a permis la mise en évidence directe des limites des domaines à une phase α ou δ et à deux phases $\alpha + \delta$, par une modification brusque du coefficient de dilatation. Nous avons, en effet, montré que la phase δ est moins dense que la phase α ([5]) et que le coefficient de dilatation de la phase δ est supérieur à celui de la phase α ([1]).

Les courbes ont été tracées avec une tête dilatométrique différentielle amplifiant 600 fois, suivant des cycles thermiques décrits à la vitesse v constante de 50°/h en opérant entre 20 et 600°, sous vide ou sous argon. Le pyros utilisé comme étalon de température est plus court que l'échantillon, de façon à avoir des dilatations totales semblables, artifice qui accroît la sensibilité, comme l'ont indiqué Portevin et Chevenard ([6]). L'étude d'une famille de courbes obtenues pour des teneurs croissantes en hydrogène montre que :

— la température à laquelle se produit la variation brusque du coeffi-

cient de dilatation, est plus nette au refroidissement (θ_r) qu'au chauffage (θ_c);

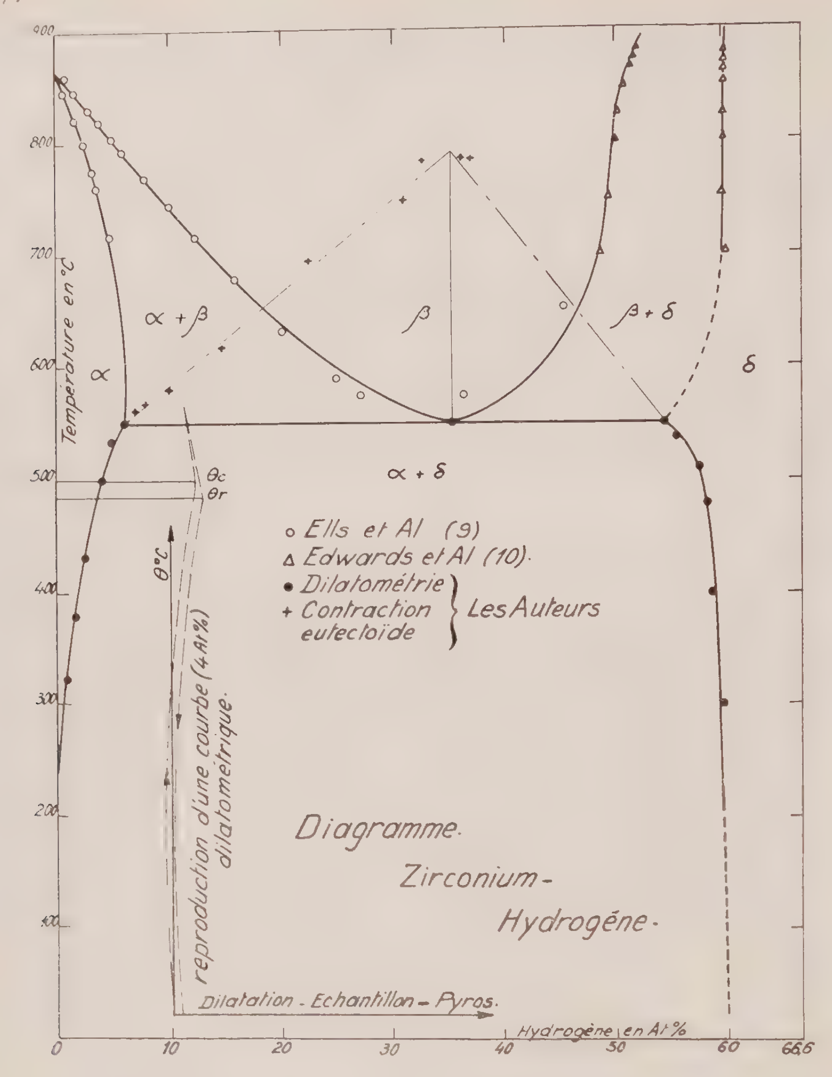


Tableau des limites de solubilité.
(Teneurs en atomes %.)

Température (°C).	α ⇌ α + δ.						α + δ ⇌ δ.	
				Auteurs.				
					Dilatométrie.			
	Schwartz. [2]	Gulbransen. [3]	Douglas. [4]	Rayons X.	Chauffage.	Refroidissement.	Chauffage.	Refroidissement.
300...	1,1	0,5	0,1 à 0,7	0,6	0,5	0,7	59,5	59
400...	2,6	1,8	0,8 à 2,1	2	1,8	2,2	58,5	58
500...	4,9	4,3	3,5 à 4,8	3,8	4	4,6	57,5	54,5
550...	6,3	6,1	6,2	5,6	5,75	–	54	–

— la température θ_c est supérieure à 20° à θ_r, pour toutes les concentrations étudiées.

Pour rendre compte de cet écart de température, nous avons fait à 3 et 58 at % des cycles thermiques à des vitesses v constantes au chauffage et au refroidissement et croissant en progression géométrique entre 6 et 300°/h. L'écart $\theta_c - \theta_r$ reste de l'ordre de 20°. Il y a peut-être là un phénomène lié aux impuretés présentes dans le métal de départ (zirconium déshafnié, refondu à l'arc, titrant 99,7 %).

Nous avons jugé utile de contrôler nos résultats par une autre méthode : micrographie ou rayons X. Cette dernière technique donne, dans le cas présent, une idée beaucoup plus précise du phénomène que la micrographie. En effet, l'introduction dans le réseau α de l'atome d'hydrogène, provoque ici une expansion de la maille qu'on met particulièrement bien en évidence en observant pour une éprouvette trempée, le déplacement des raies en retour sur un diffractomètre à compteur. Cette expansion croît de façon sensiblement linéaire avec la teneur en hydrogène, tant qu'on est en dessous de la limite de solubilité, pour rester constante ensuite. La méthode permet, en suivant les précautions indiquées par Owen [7], de déterminer la limite de solubilité à la température de trempe considérée par l'observation d'un seul échantillon, de teneur inconnue, seulement supérieure à la solubilité maximum. Les résultats de cette étude sont reproduits sur le tableau ci-contre, ainsi que ceux cités plus haut.

La méthode dilatométrique permet donc de préciser la limite de solubilité α et aux fortes teneurs elle apporte un tracé précis de la fin du domaine δ seulement esquissé jusqu'ici [8].

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) L. Espagno, P. Azou et P. Bastien, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1199.
(2) M. Schwartz et W. Mallet, *Trans. A. S. M.*, 46, 1954, p. 640.
(3) A. Gulbransen et F. Andrew, *Trans. A. I. M.*, 203, 1955, p. 134.
(4) T. Douglas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5040.
(5) L. Espagno, P. Azou et P. Bastien, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 83.
(6) A. Portevin et P. Chevenard, *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 296.
(7) E. Owen et D. Morris, *J. Inst. Metals*, 76, 1949, p. 145.
(8) J. Vaughan et R. Bridge, *Trans. A. I. M. E.*, 206, 1956, p. 258.
(9) C. Ells et Mc Quillan, *J. Inst. Metals*, 1955, p. 89.
(10) K. Edwards, P. Levesque et D. Cubicciotti, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1307.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Propriétés mécaniques et structure des polymères d'acrylonitrile.* Note (*) de MM. **René Stéfani**, **Maurice Chevreton**, **Jean Terrier** et **Charles Eyraud**, présentée par M. René Perrin.

Le comportement en filature des polymérisats d'acrylonitrile est directement lié à la courbe de répartition moléculaire. Il ne paraît pas possible de rattacher le taux de cristallinité d'une fibre à ses propriétés mécaniques. Les diagrammes de fibres étirées montrent que le polymère est dans tous les cas bien cristallisé, la pauvreté du diagramme étant généralement mal interprétée.

De nombreuses méthodes de fractionnement du polyacrylonitrile ont été proposées, impliquant soit une précipitation fractionnée, soit une dissolution fractionnée, soit une évaporation graduelle du solvant [1], [2]. Bien que chaque technique puisse prêter à critique du point de vue théorique, elle permet néanmoins de comparer efficacement, moyennant certaines conditions de reproductibilité, des polymérisats d'un même monomère ou de suivre avec précision l'évolution d'un polymère soumis à des traitements divers : thermiques, chimiques, radiochimiques.

Le fractionnement mis en œuvre consiste à dissoudre le polymère dans le diméthylformamide et à recueillir les précipités obtenus par introduction progressive d'alcool laurique. La viscosité intrinsèque de chaque fraction est reliée à sa masse moléculaire par la relation de Mark-Houwink :

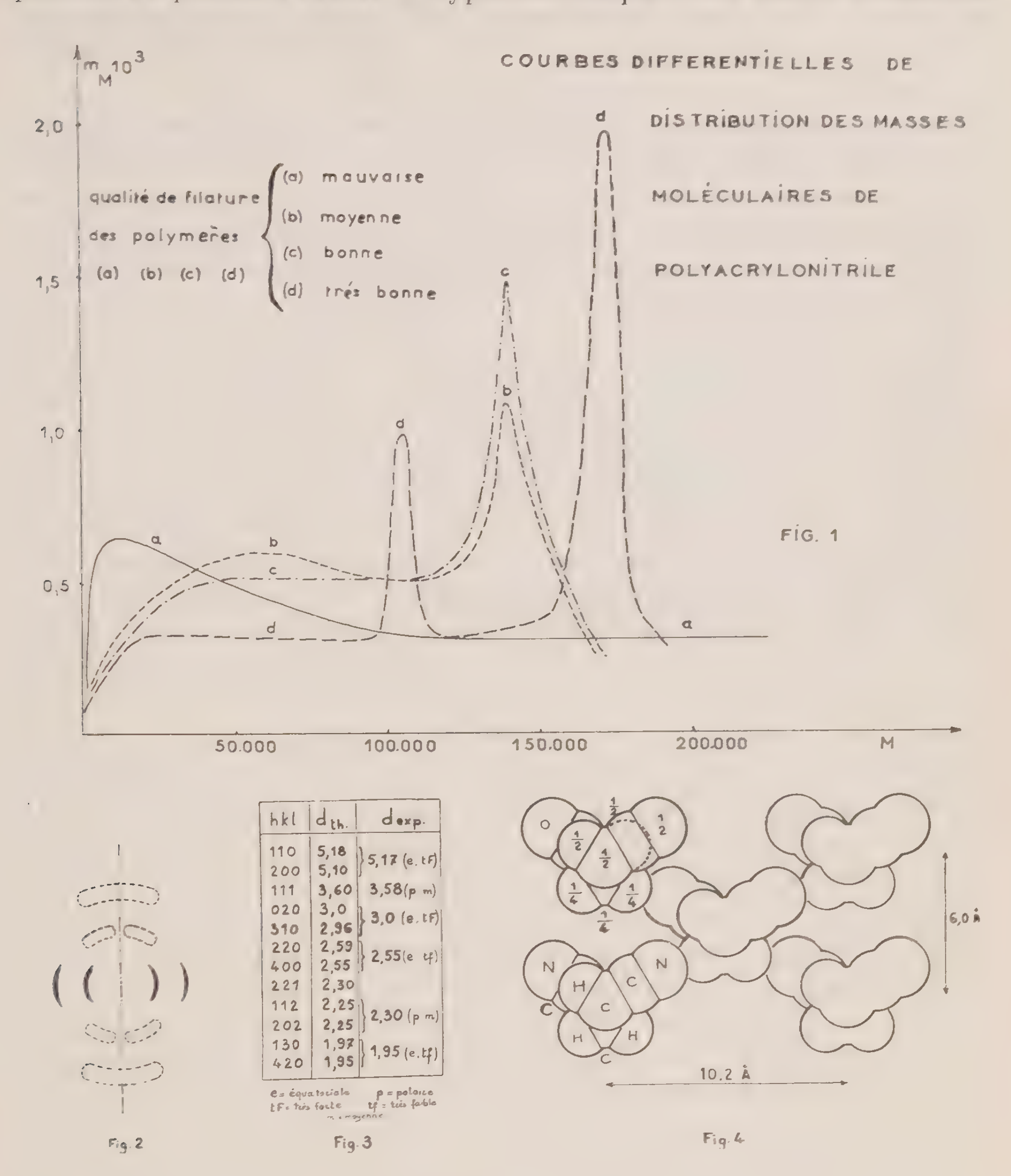
$$[\eta] = kM^{\alpha}$$

en prenant pour valeurs des constantes celles données par Cleland et Stockmayer.

Le résultat des fractionnements de quatre polymères *a*, *b*, *c*, *d*, dont l'aptitude à la filature par voie sèche est très différente d'un échantillon à l'autre, fait l'objet de la figure 1. Il indique que l'aptitude à la filature est d'autant plus grande que les molécules les plus condensées sont en plus grande proportion. Ce résultat est à rapprocher de l'étude de Hunyar [4] concernant la polymolécularité et les qualités mécaniques des fibres de polyacrylonitrile.

Les diagrammes de rayons X d'un polymère non étiré ne présentent que deux anneaux, dont un très flou. Le produit est cependant cristallisé comme le montrent les diagrammes de fibres étirées. Dans ce dernier cas, on obtient des taches de diffraction bien caractéristiques : essentiellement deux taches équatoriales intenses et nettes, une tache polaire diagonale et une tache polaire méridienne, ces deux dernières larges et floues (*fig.* 2). Cette pauvreté du diagramme a souvent fait considérer ce polymère comme mal organisé. Pour la même raison, peu d'auteurs se sont attachés à l'étude structurale et les modèles proposés n'ont pu être solidement étayés [5], [6], [7].

Il nous paraît peu judicieux de considérer qu'un tel diagramme soit le fait d'un milieu mal organisé, des conditions fortuites pouvant amener la superposition de plusieurs taches. L'hypothèse simple d'une maille orthorhom-



hkl	$d_{th.}$	$d_{exp.}$
110	5,18	5,17 (e. tF)
200	5,10	
111	3,60	3,58 (p m)
020	3,0	3,0 (e. tF)
310	2,96	
220	2,59	2,55 (e tf)
400	2,55	
221	2,30	
112	2,25	2,30 (p m)
202	2,25	
130	1,97	1,95 (e. tf)
420	1,95	

e = équatoriale p = polaire
tF = très forte tf = très faible
m = moyenne

Fig. 2 Fig. 3 Fig. 4

bique à bases centrées, avec le groupe d'espace C*mc*2, rend compte de la figure de diffraction, y compris deux taches équatoriales très faibles, en adoptant les paramètres suivants : $a = 10,2 \pm 0,1$ Å ; $b = 6,0 \pm 0,1$ Å ; $c = 5,0 \pm 0,1$ Å, c étant la période le long de l'axe de fibre. Compte tenu du groupe spacial, le tableau (*fig.* 3) donne les distances réticulaires correspondant aux réflexions permises et aux taches observées.

La période admise, $c = 5,0$ Å, implique qu'il s'agit d'un polymère syn-

[illegible] celles observées par Natta et Corradini sur le [illegible] de [illegible]. [illegible] ce qui explique la faible solubilité de ce polymère.

L'étude structurale aux rayons X permet donc de [illegible] les polymères d'acrylonitrile comme des produits bien cristallisés. La part de [illegible] conditions un taux de cristallinité aux propriétés mécaniques de la fibre. Par contre, celles-ci, aussi bien à la sortie [illegible] sec, paraissent directement liées à la [illegible].

(*) Séance du [illegible] mars [illegible].

(1) Hideshiko et Kobayashi, *J. Polymer Sc.*, [illegible], p. [illegible].

(2) O. Fuchs, *Z. Elektrochemie*, 60, 1956, p. 229.

(3) R. L. Cleland et W. H. Stockmayer, *J. Polymer Sc.*, [illegible], p. [illegible].

(4) A. Hunyar, *Faserforschung u. Textil Technik*, [illegible], p. [illegible].

(5) H. Mark et A. V. Tobolsky, *Physical Chemistry of High Polymeric Systems*, 2e éd., p. [illegible].

(6) R. C. Houtz, *Textile Research Journal*, novembre [illegible], p. [illegible].

(7) J. J. Point, *Efficience Textile Belgique*, novembre [illegible].

(8) G. Natta et P. Corradini, *J. Polymer Sc.*, [illegible], p. [illegible].

(*Centre de Troisième Cycle de Chimie générale, Faculté des Sciences, Lyon.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du gaz chlorhydrique sur le monoxyde et le dioxyde de titane.* Note de MM. **Paul Hagenmuller**, **André Lecerf** et **Michel Tournoux**, présentée par M. Paul Pascal.

Le gaz chlorhydrique et l'oxyde TiO réagissent dès 290° avec formation de tétrachlorure de titane et d'anatase, qui se transforme en rutile. Les deux variétés de l'oxyde TiO_2 fixent HCl en donnant naissance à un hydroxychlorure $Ti(OH)_2Cl_2$.

Le monoxyde de titane utilisé a été préparé par chauffage de 10 h à 1350° d'un mélange comprimé de métal et de dioxyde pulvérulents; après broyage et répétition du même traitement, le spectre X est celui de TiO pur. Le mélange stœchiométrique correspond à la composition TiO elle-même, un excès de métal donne un produit à lacunes d'oxygène.

Le gaz chlorhydrique est préparé par action à froid de l'acide sulfurique concentré sur des cristaux de chlorure de sodium; il est desséché par refroidissement à —70° et passage sur anhydride phosphorique.

La réaction est effectuée, soit dans une enceinte fermée dont on mesure la pression, soit par passage du courant gazeux sur l'oxyde.

Elle débute à 290°. La formation de dioxyde et de tétrachlorure est mise en évidence par analyse chimique et radiocristallographique :

$$(1)\qquad 2\,TiO_{1-x} + 4(1+x)\,HCl \rightarrow (1-x)\,TiO_2 + (1+x)\,TiCl_4.$$

Le dioxyde formé correspond, soit à un mélange d'anatase et de rutile, soit, lorsque la réaction se prolonge, au rutile seul. Sous l'action du gaz HCl, TiO_2 disparaît d'ailleurs progressivement avec dépôt sur les parois froides de l'appareil d'un produit d'addition jaune extrêmement hygroscopique.

Pour préciser ce point, nous avons effectué indépendamment une étude du comportement du dioxyde à 500° sous diverses pressions de gaz chlorhydrique : elle met en évidence une fixation de 2 mol HCl pour 1 TiO_2. En fait un spectre Seeman-Bohlin, obtenu après isolement soigneux en boîte sèche, montre que cette combinaison $TiO_2.2\,HCl$ est identique à un composé intermédiaire d'hydrolyse du tétrachlorure, préparé et identifié par ailleurs : sa formule répond ainsi à celle d'un hydroxychlorure : $Ti(OH)_2Cl_2$.

A température constante, les vitesses d'attaque de l'anatase et du rutile sont sensiblement identiques pour une même masse de dioxyde et une même pression de gaz chlorhydrique. En enceinte fermée, si p_0 est la pression initiale de HCl, la fraction x de TiO_2 qui subsiste à l'instant t est donnée dans chaque cas par la relation exponentielle :

$$x = e^{-Kp_0t}\qquad (K = 171 \text{ C. G. S. à } 500°C).$$

A température donnée le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la pression initiale.

Il paraît donc exclu que les deux variétés de TiO_2 se forment simultanément lors de la destruction du réseau de TiO. Le rutile résulte d'une transformation de l'anatase.

Pour confirmer cette interprétation nous avons substitué un mélange stœchiométrique d'anatase et de métal à TiO dans la réaction (1), de manière à obtenir une phase gazeuse identique en présence d'anatase : la raie principale du rutile (3,25 Å) apparaît sur le spectre X du résidu d'attaque.

Cette évolution ne semble pas due au seul gaz chlorhydrique : l'action de celui-ci sur l'anatase ne s'accompagne pas d'une formation de rutile.

La température de 600° n'a pas été dépassée. Dans un travail récent Schäfer, Wartenpfuhl et Weise [1] indiquent en effet que le tétrachlorure réagit avec TiO vers 650° en donnant naissance à l'oxychlorure TiOCl.

L'action du gaz chlorhydrique sur le monoxyde de titane confirme le caractère d'oxyde métallique à insertion réticulaire que laissait prévoir la singularité de ses propriétés électriques [2]. TiO se comporte comme une dissolution d'oxygène dans le métal.

La variation d'énergie libre standard au cours de la réaction (1) a été déterminée à partir des données thermodynamiques fondamentales : $\Delta G^0 = -43{,}1$ kcal à 500° C. Dans ces conditions, la constante d'action des masses correspond pratiquement à une transformation totale : $K = 1{,}6.10^{12}$.

(1) H. Schäfer, E. Wartenpfuhl et E. Weise, *Z. anorg. allg. Chem.*, 295, 1958, p. 268

(2) D. Pearson, *J. phys. chem. Solids*, 5, 1958, p. 316.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les oxydes et hydroxydes colorés non stœchiométriques.* Note (*) de M. **René Faivre**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'auteur pense qu'on doit rapprocher l'alumine colorée non stœchiométrique qui vient de faire l'objet d'une étude récente (1) de l'hydrate de magnésium noir et des oxydes de zinc, de cadmium et d'argent non stœchiométriques qu'il avait étudiés dans son travail de thèse (2).

Au cours des recherches que j'ai décrites dans ma thèse (2), (3), j'ai montré que lorsqu'on chauffe de l'oxyde de zinc ou de l'oxyde de cadmium sous une pression de l'ordre de 10^{-5} mm Hg, ces composés se dissocient très légèrement pour donner des oxydes renfermant un léger excès de métal par rapport à la composition stœchiométrique. Une trempe permet de ramener et de conserver ces composés non stœchiométriques à la température ordinaire. L'oxyde de zinc légèrement dissocié est jaune, l'oxyde de cadmium brun très foncé. Un recuit dans l'oxygène suivi d'un refroidissement lent décolore ces oxydes. Dans le cas de l'oxyde de cadmium le paramètre cristallin a est de $4,682_4$ Å pour l'oxyde stœchiométrique et de $4,689_2$ pour l'oxyde le plus riche en cadmium. L'excès de cadmium, dosé par manganimétrie, peut atteindre 0,5 %.

Ces travaux apportaient une preuve directe de l'interprétation que Wagner et ses collaborateurs (4), (5), (6) avaient donnée des propriétés de semi-conducteurs de ces oxydes.

J'ai montré ensuite (2), (7) que l'oxyde d'argent subit dès la température ordinaire une très faible dissociation qui conduit également à un composé non stœchiométrique pouvant renfermer jusqu'à 4 % d'argent en excès; le paramètre cristallin de l'oxyde croît de 0,04 Å.

J'ai enfin démontré, en collaboration avec André Michel, que l'hydrate noir de magnésium qui se forme par altération lente du métal à l'air humide est un composé non stœchiométrique renfermant 6 % de magnésium en excès par rapport à la composition idéale (2), (8).

Je pense que l'alumine non stœchiométrique (1), étudiée par MM. Juillet, Prettre et Teichner, vient compléter, de façon particulièrement heureuse, cette famille d'oxydes ou d'hydrates non stœchiométriques.

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) Juillet, Prettre et Teichner, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 555.
(2) Faivre, *Ann. Chim.*, 11e série 19, 1944, p. 68-101.
(3) Faivre et Michel, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 159.
(4) C. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, B 22, p. 181.
(5) Baumbach et Wagner, *Z. Phys.*, B 22, p. 199.
(6) Dündwald et Wagner, *Z. Phys.*, B 22, p. 212.
(7) Faivre, *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 398.
(8) Faivre et Michel, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1008.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les séléniures de lanthanides* Me_2Se_3 *(du lanthane au gadolinium), type* Th_3P_4 *à grand domaine d'homogénéité.* Note (*) de M. **André Benacerraf** et Mlle **Micheline Guittard**, présentée par M. Georges Chaudron.

On donne les préparations des séléniures Me_2Se_3 et leurs propriétés. Tous ces séléniures cristallisent dans le système cubique type Th_3P_4 et existent à l'intérieur d'un grand domaine d'homogénéité. La dissociation de ces composés dans le vide et à différentes températures est étudiée. La limite inférieure de la phase n'a pu être déterminée que dans le cas du séléniure de samarium. : $SmSe_{1,27}$.

Seuls les composés définis Me_2Se_3 du lanthane au samarium ont été préparés par Klemm et Koczy [1].

A. *Préparation et description des composés* Me_2Se_3. — Si l'on porte les polyséléniures [1] à une température déterminée en fonction de leur stabilité, soit dans le vide, soit dans l'hydrogène, on aboutit au composé défini Me_2Se_3. De ce fait, les polyséléniures se divisent en trois groupes :

a. On peut atteindre 1200° C pour préparer Me_2Se_3 lorsqu'il s'agit des quatre premiers termes de la série (du lanthane au néodyme);

b. Le polyséléniure de samarium ne doit pas être porté à plus de 1000° C;

c. C'est à 800° C que le polyséléniure de gadolinium donne Gd_2Se_3.

Les couleurs des dérivés Me_2Se_3 sont consignées avec les analyses et les susceptibilités magnétiques dans le tableau suivant :

	La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Gd.
Couleurs...........	Rouge brique.	Violet noir.	Grenat.	Violet mauve.	Noir.	Noir à reflets rouges.
Se(%) :						
Trouvé...........	46,15	45,80	45,71	45,10	43,60	43,05
Théorie..........	46,09	45,88	45,74	45,09	44,12	43,01
Me(%) :						
Trouvé...........	53,41	54,08	54,30	54,50	55,60	56,90
Théorie..........	53,91	54,12	54,25	54,91	55,88	56,99
$\chi_a . 10^{-6}$ CGS......	−69,77	2068	4465	4685	1049	21994

B. *Étude de la dissociation des composés* Me_2Se_3. — *a.* Du lanthane au néodyme, au-dessus de 1200° C, les séléniures Me_2Se_3 donnent, dans le vide, pour différentes températures, une suite de produits dont la densité augmente régulièrement avec la teneur en métal. Cette progression a été suivie sur le séléniure de cérium :

Températures et temps...	1200° (1 h).	1600° (1 h).	1600° (1 h).	1700° (1 h).	1700° C (1 h).
Densités.......	6,17	6,27	6,57	6,65	6,72
Formules......	$MeSe_{1,5}$	$MeSe_{1,47}$	$MeSe_{1,37}$	$MeSe_{1,35}$	$MeSe_{1,33}$

Les formules sont déterminées en admettant une variation linéaire des densités.

En 2 h à 1700° C, tous les séléniures de cette série conduisent à des compositions très proches de Me_3Se_4. Mais on pourrait aussi obtenir ces composés en faisant agir l'aluminium à 1400° C pendant 2 h sur les dérivés Me_2Se_3.

Les sous-séléniures sont bleu noir, à éclat métallique. Le tableau ci-dessous donne les résultats analytiques :

	La.	Ce.	Pr.	Nd.
Se (%) :				
Trouvé	43,17	43,30	42,54	43,18
Théorie pour Me_3Se_4	43,11	42,89	42,76	42,18
Me (%) :				
Trouvé	56,80	56,68	57,14	56,80
Théorie pour Me_3Se_4	56,89	57,10	57,24	57,82

Les susceptibilités magnétiques correspondant à celles des composés de la valence III justifient le terme de sous-séléniure. Comme ils possèdent des électrons non liés, ces corps sont conducteurs de l'électricité.

b. Le séléniure Sm_2Se_3, très sensible à l'action de la chaleur, conduit à des substances très riches en métal pour des températures relativement basses. Elles sont noires. Le tableau qui suit relate la succession des produits que nous avons préparés. Il mentionne en particulier des expériences au cours desquelles la température de stabilité de la phase est dépassée. Ceci permet de mieux dégager le passage progressif du samarium III au samarium II en suivant l'évolution de la susceptibilité magnétique. Son accroissement en fonction de Se/Sm est parfaitement linéaire pour toute la suite des compositions ici mentionnées :

Températures	1000°.	1200°.	1100°.	1100°.	1200°.	1200°.	1400°.	1400°.
Temps	1 h.	9 h.	2 h.	3 h.	2 h.	3 h.	1 h.	1 h.
Vide (V) ou Hydrogène (H).	V.	H.	V.	V.	V.	V.	V.	V.
État de la substance	Pulvérisée.		Frittée.		Pulvérisée.		Frittée.	Pulvérisée.
Se (%) trouvé	43,60	43,40	42,83	41,20	41,26	40,70	39,88	39,04
Me (%) trouvé	55,60	56,59	57,10	58,70	58,39	59,30	60,00	60,93
χ_a	1100	1441	1531	1907	2009	2026	2143	2342
Formules	$SmSe_{1,5}$	$SmSe_{1,46}$	$SmSe_{1,43}$	$SmSe_{1,34}$	$SmSe_{1,33}$	$SmSe_{1,31}$	$SmSe_{1,26}$	$SmSe_{1,22}$

c. De 900 à 1600° C, on n'obtient, dans le cas du gadolinium, qu'un seul produit dont la formule est intermédiaire entre Gd_2Se_3 et Gd_3Se_4 (à 1200° C : 41,42 % de Se et 58,01 % de Gd; à 1600° C : 41,44 % de Se et 59,00 % de Gd).

C. *Radiocristallographie et densités.* — Tous ces produits ont des spectres de rayons X de même nature. Ils appartiennent au type Th_3P_4. Le composé Me_3Se_4 possède un réseau complet et en métal et en sélénium. A partir de Me_3Se_4 vers Me_2Se_3 on a un arrangement cristallin lacunaire en métal. Les paramètres des composés trivalents varient linéairement en fonction des rayons ioniques des éléments des terres rares. Ils demeurent

inchangés d'un bout à l'autre de la phase lorsque la valence de l'ion ne varie pas. Dans le cas des sels de samarium, on observe une dilatation normale du réseau dès l'apparition de l'ion bivalent. On passe ainsi de 8,77 kX pour $SmSe_{1,5}$ à 8,79 kX pour $SmSe_{1,4}$ et à 8,82 kX pour $SmSe_{1,33}$ (Sm_3Se_4). Après Sm_3Se_4, le paramètre de la maille cristalline augmente encore de 8,82 à 8,86 kX et ceci jusqu'à 1 [illegible]° C, température à laquelle le domaine de stabilité de cette phase cesse d'exister seul. La raie la plus forte du spectre cubique type NaCl SmSe apparaît alors. Ceci laisse supposer que la phase type Th_3P_4 s'étend au-delà de la composition Sm_3Se_4. A partir de cette dernière formule, il faut envisager une structure lacunaire en sélénium. Grâce aux variations de la susceptibilité magnétique, on sait que la limite inférieure de la phase correspond à la formule $SmSe_{1,25}$ (Sm_4Se_5).

Le séléniure de gadolinium présente, en plus de la forme type Th_3P_4, obtenue à partir de [illegible]° C, deux formes cristallines nouvelles apparaissant à [illegible] et à [illegible]° C.

	La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Gd.
Paramètres kX	9,0[illegible]	8,[illegible]	8,9[illegible]	8,8[illegible]	8,77 Sm_2Se_3	8,700

Les densités des séléniures M_2Se_3 et M_3Se_4 sont les suivantes :

	La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.
M_2Se_3 :					
d mesurée	[illegible]	6,33	6,4[illegible]	6,6[illegible]	7,0[illegible]
d calculée	6,2[illegible]	6,17	6,31	6,70	6,93
M_3Se_4 :					
d mesurée	6,[illegible]	6,[illegible]	6,8[illegible]	7,13	7,38
d calculée	6,[illegible]	6,[illegible]	6,[illegible]	6,[illegible]	7,[illegible]

D. *Propriétés chimiques.* — Ces séléniures ont un comportement comparable à celui des [illegible] quant à l'humidité de l'air et quant à [illegible]

(*) Séance du [illegible] mars 1959.

(1) Benacerraf, Domange et Flahaut, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 16[illegible].

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dérivés azotés du tétraméthoxy-2.3.6.7 méthyl-9 fluorène.* Note (*) de Mme ÉLISABETH MATARASSO-TCHIROUKHINE, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action de la morpholine et de la pipéridine, en excès sur le tétraméthoxy-2.3,6.7 (bromométhyl)-9 fluorène se traduit par une débromhydratation donnant naissance au tétraméthoxy-2.3.6.7 méthylène-9 fluorène, suivie d'une fixation de la base hétérocyclique sur la double liaison méthylénique, conduisant ainsi aux (morpholino-méthyl)-9 et (pipéridino-méthyl)-9 tétraméthoxy-2.3.6.7 fluorènes.

Le tétraméthoxy-2.3.6.7 (bromométhyl)-9 fluorène (I) sous l'action des bases, en particulier de la pyridine en excès [1], ainsi que par action de la diéthylamine a conduit, avec un rendement quantitatif, au tétraméthoxy-2.3.6.7 méthylène-9 fluorène (II). En revanche, la morpholine, C_4H_9ON, et la pipéridine, $C_5H_{10}N$, ont permis d'obtenir respectivement le (*morpholino-méthyl*)-9 *tétraméthoxy*-2.3.6.7 *fluorène*, (III), aiguilles blanches, soyeuses (benzène) et le (*pipéridinométhyl*)-9 *tétraméthoxy*-2.3.6.7 *fluorène* (IV), aiguilles prismatiques blanches soyeuses (méthanol).

Le *mode opératoire* est le suivant : une solution de dérivé bromométhylé (I) (1 g) dans la base hétérocyclique correspondante (25 ml) est portée à reflux pendant 1 h. Au refroidissement, l'amine cristallise; elle est purifiée par recristallisation dans un solvant approprié (Rdt 60-80 %).

Base hétérocyclique : BH
CH_3O, CH_3O, OCH_3, OCH_3 — I CH_2Br — Pyridine / $HN(C_2H_5)_2$ — II CH_2 — BH — III·IV CH_2B — X^- — $CH_2B^{\oplus}$ CH_3 — VII_a · VII_b — VIII_a · VIII_b
I_a — $B-CH_2-CH(OC_2H_5)_2$ V. VI.
III, V } B=-N(morpholino) ; IV, VI } B=-N(pipéridino)
VII_a X=I, VII_b X=picryle } B=-N(morpholino)
VIII_a X=I, VIII_b X=picryle } B=-N(pipéridino)

La formation des amines se fait en deux étapes : 1° la base hétérocyclique débromhydrate le tétraméthoxy-2.3.6.7 (bromométhyl)-9 fluorène (I) en dibenzofulvène (II); 2° à chaud, une molécule de la base en excès se fixe sur la double liaison méthylénique de (II). En effet, d'une part, on constate la formation du fulvène au cours de la réaction, d'autre part, les amines (III) et (IV) sont obtenues très aisément par chauffage de la morpholine ou de la pipéridine avec le tétraméthoxy-2.3.6.7 méthylène-9 fluorène (II).

La structure des amines (III) et (IV) a été confirmée par l'étude des produits obtenus par condensation de l'ω-*morpholinoacétal diéthylique* (V), et de l'ω-*pipéridinoacétal diéthylique* (VI) sur le tétraméthoxy-3.4.3'.4' biphényle (I *a*). Cette condensation est réalisée à froid, en milieu acéto-

sulfurique, suivant la méthode indiquée pour la synthèse du tétraméthoxy-2.3.6.7 (aminométhyl)-9 fluorène [2].

Les bases hétérocycliques (V), (VI), ont été préparées respectivement par action d'un excès de morpholine ou de pipéridine à chaud sur le bromacétal diéthylique. La première $C_{10}H_{21}O_3N$ (V) est un liquide incolore, stable; n_D^{20} 1,444 (Rdt 73 %); *Picrate* (V*a*), aiguilles soyeuses jaune d'or (méthanol). La seconde $C_{11}H_{23}O_2N$ (VI) est un liquide jaune pâle, instable (Rdt 50 %); *Picrate* (VI *a*), prismes jaunes (méthanol aqueux).

	Composé obtenu.	Solvant.	F ou É (°C).	Analyse Calculé %. C.	H.	N.	Analyse Trouvé %. C.	H.	N.
(III)	$C_{22}H_{27}O_5N$	Benzène	F 214-215	68,6	7,0	3,6	69,4	6,9	3,6
(III *a*)	$C_{22}H_{27}O_5N.C_6H_3O_7N_3$	Éthanol	F 232 (déc.)	54,7	4,9	9,1	54,6	5,3	8,9
(IV)	$C_{23}H_{29}O_4N$	Méthanol	F 169	72,1	7,6	3,6	72,8	7,7	3,8
(IV *a*)	$C_{23}H_{29}O_4N.C_6H_3O_7N_3 + 2CH_3OH$	»	F_{inst} 155	55,0	5,9	–	54,8	6,1	–
(V)	$C_{10}H_{21}O_3N$	»	$É_{16}$ 123-124	59,1	10,3	6,9	58,9	10,3	6,9
(V *a*)	$C_{10}H_{21}O_3N.C_6H_3O_7N_3$	»	F_{inst} 130-131	44,4	5,6	12,9	44,6	6,2	12,4
(VI)	$C_{11}H_{23}O_2N$	»	$É_{16}$ 102-104	65,7	11,4	–	64,8	10,8	–
(VI *a*)	$C_{11}H_{23}O_2N.C_6H_3O_7N_3$	»	F 68- 69	47,4	6,0	13,0	47,4	6,0	13,0
(VII *a*)	$C_{23}H_{30}O_5NI$	Éthanol	F 245	52,4	5,7	2,7	53,2	5,7	2,6
(VII *b*)	$(C_{23}H_{30}O_5N)^{+}(C_6H_2O_7N_3)^{-} + H_2O$	»	F peu net (déc)	53,9	5,3	8,7	53,4	5,5	8,0
(VIII *a*)	$C_{24}H_{32}O_4NI$	»	F 237-238	54,9	6,1	–	55,6	6,5	–
(VIII *b*)	$(C_{24}H_{32}O_4N)^{+}(C_6H_2O_7N_3)^{-} - H_2O$	»	F_{inst} 207	55,9	5,6	–	55,3	5,6	–

L'addition sur la double liaison méthylénique n'a pu être réalisée qu'avec les bases hétérocycliques considérablement actives; ainsi, la diéthylamine, par action sur le dérivé bromométhylé (I), en tube scellé à 150°, n'a conduit qu'au fulvène correspondant (II).

En solution dans l'éthanol, les (morpholino-méthyl)-9 et (pipéridinométhyl)-9 tétraméthoxy-2.3.6.7 fluorènes (III), (IV), donnent les picrates correspondants (III *a*), aiguilles rouge orangé et (VI *a*) cristaux prismatiques rouges; en solution dans de l'éthanol anhydre, portées à reflux avec un excès d'iodure de méthyle (un très gros excès de ICH_3 (20 ml) est nécessaire dans le cas de $C_{23}H_{29}O_4N$ (IV), (2 g); durée du reflux : 17 h, elles conduisent respectivement à l'*iodure de* N-*méthyl* (*morpholinium méthyl*)-9 *tétraméthoxy*-2.3.6.7 *fluorène* (VII *a*), paillettes blanches, brillantes (éthanol), et à l'*iodure* (*de* N-*méthyl* (*pipéridinium méthyl*)-9 *tétraméthoxy*-2.3.6.7. *fluorène* (VIII *a*), cristaux blancs (éthanol); sous l'influence de la chaleur, ce dernier peu stable, se dégrade très facilement en tétraméthoxy-2.3.6.7 méthylène-9 fluorène (II), ce qui explique les proportions considérables (50 %) de celui-ci, qui accompagnent l'iodure de N-méthyl-(pipéridinium méthyl)-9 tétraméthoxy-2.3.6.7 fluorène lors de sa prépa-

ration. Par action de l'acide picrique sur les iodures (VII *a*) et (VIII *a*), en solution dans de l'éthanol à 95°, les picrates correspondants (VII *b*) et (VIII *b*) précipitent très aisément (1 H_2O de cristallisation), cristaux rouges.

Le tableau suivant rassemble les caractéristiques des composés obtenus :

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) E. Matarasso-Tchiroukhine, *Ann. Chim*, 13e série, 3, mai-juin 1958.

(2) R. Quelet, E. Matarasso-Tchiroukhine, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1227.

(*Laboratoire de Chimie organique II, Sorbonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité comparée des vinyl- et allylgermanes.* Note (*) de MM. **Pierre Mazerolles** et **Michel Lesbre**, présentée par M. Marcel Delépine.

Bien que leur réactivité soit moindre que celle des stannanes, les allylgermanes sont facilement clivés par de nombreux réactifs. Les vinylgermanes ont plutôt tendance à former des composés d'addition.

Si de nombreux travaux ont été effectués sur les composés vinylés et allylés du silicium et de l'étain, par contre les dérivés isologues du germanium paraissent avoir été peu étudiés. Pour comparer la réactivité des alcoylgermanes insaturés, nous avons préparé trois dérivés allylés (le tétraallylgermane, le triéthylallylgermane, le tri-*n*-butylallylgermane) et deux dérivés vinylés (le triéthylvinylgermane et le tri-*n*-butylvinylgermane).

Les allylgermanes mixtes ont été obtenus en faisant réagir sur le bromure d'allylmagnésium en solution éthérée l'halogénure de trialcoylgermanium R_3GeX [1].

La préparation du tétraallylgermane par la réaction

$$GeCl_4 + 4CH_2{=}CH{-}CH_2MgBr \rightarrow 2MgCl_2 + 2MgBr_2 + (CH_2{=}CH{-}CH_2)_4Ge$$

est plus délicate car, même en présence d'un excès de 100 % d'organomagnésien, le dérivé symétrique est souillé de dérivé monochloré. L'impureté chlorée doit être éliminée soit par précipitation au moyen d'un courant de gaz ammoniac sec en milieu éthéré ou benzénique, soit en traitant à plusieurs reprises le produit brut par une grande quantité de bromure d'allylmagnésium.

Les vinylgermanes mixtes ont été préparés dans le tétrahydrofuranne suivant la technique de Normant [2].

Seul, parmi ces composés, le triéthylallylgermane ayant été décrit [3], nous donnons ci-dessous les constantes physiques et les résultats d'analyse des autres germanes insaturés :

	É (°C).	n_D^{20}.	d_4^{20}.	Analyse. C %. Calculé.	Trouvé.	H %. Calculé.	Trouvé.	Ge %. Calculé.	Trouvé.
$(C_2H_5)_3Ge(CH{=}CH_2)$	61/28	$1,450_1$	$1,004_8$	$51,4_3$	$51,4_8$	$9,7_1$	$9,7_5$	$38,8_6$	$38,6_0$
$(n\text{-}C_4H_9)_3Ge(CH{-}CH_2)$	108-109/2	$1,459_8$	$0,947_9$	$62,0_5$	$61,9_0$	$11,1_6$	$11,0_2$	$26,7_9$	26,4
$(n\text{-}C_4H_9)_3Ge(CH_2{-}CH{=}CH_2)$	116-117/2	$1,466_4$	$0,962_9$	$63,2_1$	$62,7_1$	$11,3_2$	$11,2_8$	$25,4_7$	25,1
$(CH_2{=}CH{-}CH_2)_4Ge$	106-107/15	$1,503_0$	$1,009_4$	$60,8_4$	$61,3_0$	$8,5_1$	$8,5_1$	$30,6_5$	30,3

Les trialcoylvinyl- et trialcoylallylgermanes ne semblent pas se polymériser aisément. Le tétraallylgermane par contre, chauffé en présence d'une faible quantité de peroxyde de benzoyle se transforme rapidement en un polymère solide insoluble dans les solvants organiques.

Tous ces dérivés sont clivés dès la température ordinaire par les acides organiques forts :

$$CCl_3COOH + (n\text{-}C_4H_9)_3Ge(CH{=}CH_2) \rightarrow CCl_3COOGe(n\text{-}C_4H_9)_3 + C_2H_4,$$
$$CCl_3COOH + (n\text{-}C_4H_9)_3Ge(CH_2{-}CH{=}CH_2) \rightarrow CCl_3COOGe(n\text{-}C_4H_9)_3 + C_3H_6.$$

Les alcoylallylgermanes, plus réactifs que les dérivés vinylés, sont clivés plus rapidement que ces derniers et l'acide formique n'agit, de façon appréciable, que sur les dérivés allylés. Les gaz dégagés au cours de ces clivages ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse.

Les halogènes et les hydracides ne donnent pas de composés d'addition avec les allylgermanes : à 20° l'iode se dissout en se décolorant dans le triéthylallylgermane; il y a clivage de la liaison Ge-C :

$$(C_2H_5)_3Ge(CH_2{-}CH{=}CH_2) + I_2 \rightarrow (C_2H_5)_5)_3GeI + CH_2{=}CH{-}CH_2I.$$

Même à — 80° C, le brome et l'acide bromhydrique produisent également un clivage :

$$(n\text{-}C_4H_9)_3Ge(CH_2CH{=}CH_2) + HBr \rightarrow (n\text{-}C_4H_9)_3GeBr + CH_2{=}CH{-}CH_3.$$

Par contre, dans les mêmes conditions expérimentales, les dérivés vinylés donnent des composés d'addition :

$$(n\text{-}C_4H_9)_3Ge(CH{=}CH_2) + Br_2 \rightarrow (n\text{-}C_4H_9)_3Ge{-}CHBr{-}CH_2Br,$$
$$(n\text{-}C_4H_9)_3Ge(CH{=}CH_2) + HBr \rightarrow (n\text{-}C_4H_9)_3Ge(CH_2){-}CH_2Br.$$

Comme les dérivés isologues du silicium ([4]), les vinyl- et allylgermanes donnent facilement des composés d'addition avec les mercaptans :

$$(C_2H_5)_3Ge(CH_2{-}CH{=}CH_2) + SHCH_2CH_2OH \rightarrow (C_2H_5)_3Ge(CH_2)_3S{-}CH_2CH_2OH,$$
$$(C_2H_5)_3Ge(CH{=}CH_2) + SHCH_2COOH \rightarrow (C_2H_5)_3Ge(CH_2)_2S{-}CH_2COOH,$$

tandis que les stannanes correspondants sont clivés.

Contrairement aux dérivés vinylés, les dérivés allylés sont clivés à 20° par le chlorure mercurique, en milieu alcoolique; il y a formation de chlorure d'allylmercure peu soluble (F 104° C).

Les monohydrures de trialcoylgermanium s'additionnent également en formant respectivement des δ et γ-digermanes, très stables thermiquement :

$$(C_2H_5)_3Ge(CH_2CH{=}CH_2) + (C_2H_5)_3HGe \rightarrow (C_2H_5)_3Ge(CH_2)_3Ge(C_2H_5)_3.$$

Sous l'influence d'un oxydant doux (permanganate de potassium en solution hydroacétonique à 1 %) et en opérant à 0°, il est possible de fixer deux groupements OH sur la double liaison :

$$2MnO_4K + 3(C_2H_5)_3Ge(CH_2CH{=}CH_2) + 4OH_2$$
$$\rightarrow 2MnO_2 + 2KOH + 3(C_2H_5)_3GeCH_2\underset{\displaystyle CH_2OH}{CHOH}$$

Enfin, en présence de peroxyde de benzoyle, nous avons pu observer, comme pour les vinylsilanes ([6]) et les vinylstannanes ([7]), des réactions radicaliques et fixer sur les alcoylvinylgermanes, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme et le bromoacétate d'éthyle :

$$(n\text{-}C_4H_9)_3Ge(CH{=}CH_2) + CHCl_3 \rightarrow (n\text{-}C_4H_9)_3GeCH_2{-}CH_2{-}CCl_3,$$

$$(C_2H_5)_3Ge(CH{=}CH_2) + CH_2BrCOOC_2H_5 \rightarrow (C_2H_5)_3GeCHBr(CH_2)_2COOC_2H_5.$$

Différents types de ces composés sont consignés dans le tableau ci-dessous :

	É (°C).	n_D^{20}.	d_4^{20}.	Analyse. C %. Calculé.	C %. Trouvé.	H %. Calculé.	H %. Trouvé.	Ge %. Calculé.	Ge %. Trouvé
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_2Ge(C_2H_5)_3$	126/1,5	$1,477_5$	$1,093_5$	$48,3_7$	$48,3_7$	$9,8_6$	$9,8_4$	$41,7_7$	41,7
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_3Ge(C_2H_5)_3$	128-129/1,4	$1,475_9$	$1,080_7$	$49,8_2$	$49,8_8$	$10,0_3$	$10,0_0$	$40,1_5$	40,0
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_2SCH_2COOH$ ...	160/0,3	$1,506_0$	$1,195_9$	$43,0_6$	$43,0_5$	$7,9_5$	$7,9_0$	$26,0_3$	25,9
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_3SCH_2COOH$ ...	168/0,8	$1,500_5$	$1,166_1$	$45,0_9$	$45,2_0$	$8,2_6$	$8,2_8$	$24,7_8$	24,8
$(C_2H_5)_3Ge(CH_2)_3SCH_2CH_2OH$ ..	150/0,7	$1,502_7$	$1,115_8$	$47,3_5$	$46,9_5$	$9,3_9$	$9,2_7$	$26,0_2$	25,8
$(C_2H_5)_3GeCH_2CHOHCH_2OH$ ...	128/0,5	$1,483_7$	$1,156_6$	$46,0_2$	$46,0_0$	$9,4_4$	$9,4_2$	$30,9_1$	30,7
$(n\text{-}C_4H_9)_3GeCHBrCH_2Br$.......	147/0,5	$1,510_2$	$1,361_9$	–	–	–	–	$16,8_5$	16,6
$(n\text{-}C_4H_9)_3GeCH_2CH_2CCl_3$	156/0,5	$1,485_5$	$1,147_4$	$46,1_5$	$45,8_2$	$8,0_0$	$7,9_0$	$18,6_0$	18,4
$(C_2H_5)_3GeCHBr(CH_2)_2COOC_2H_5$.	152/2	$1,487_1$	$1,280_2$	$40,7_3$	$42,5_6$	$7,1_2$	$7,1_5$	$20,5_2$	20,3

(*) Séance du 23 mars 1959.

([1]) M. Lesbre et P. Mazerolles, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1708.

([2]) H. Normant, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1510.

([3]) A. D. Petrov, V. F. Mironov et I. E. Dolgij, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. Otdel Khim. Nauk.*, nº 9, 1956, p. 1146-1148.

([4]) C. A. Burkhard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1078.

([5]) D. Seyferth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2133.

([6]) D. Seyferth et E. G. Rochow, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 250.

([7]) R. A. Benkeser, E. W. Bennet et R. A. Hickner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 6253.

(*Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité comparée de deux bromures de sec-alcoylméthyle et de deux bromures de cycloalcoylméthyle vis-à-vis du méthylate de sodium dans le méthanol.* Note de Mme **Geneviève Le Ny** et M. **Hugh Felkin**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les vitesses des réactions de substitution et d'élimination des bromures d'isobutyle, d'éthyl-2 butyle, de cyclopentylméthyle et de cyclohexylméthyle en présence de méthylate de sodium dans le méthanol à 34°,2 ont été déterminées. Le bromure cyclohexanique réagit nettement moins vite que les autres bromures lors de l'élimination.

Dans le cadre d'un travail sur la réactivité de composés cyclaniques à fonction extracyclique [1], nous avons été amenés à étudier la réactivité de quatre bromures primaires $R_2CH—CH_2Br$ [(I*a-d*), *voir* tableau I] vis-à-vis du méthylate de sodium dans le méthanol. Nous voulions voir s'il y avait des variations des facteurs stériques ou polaires à l'intérieur de cette série, en passant d'un composé cyclanique à un autre et en passant des composés aliphatiques aux composés cyclaniques.

Lors de l'action du méthylate de sodium sur les bromures (I), deux réactions bimoléculaires [substitution (notée k_s) et élimination (notée k_e)], dont le centre réactionnel est différent, se déroulent parallèlement :

$$R_2CH\text{-}CH_2Br + CH_3O^- \xrightarrow{k_s} \left[R_2CH\text{-}CH_2(\cdots \overset{\delta^-}{O}CH_3)(\cdots \overset{\delta^-}{Br})\right] \longrightarrow R_2CH\text{-}CH_2OCH_3 + Br^-$$

(I)

$$R_2CH\text{-}CH_2Br + CH_3O^- \xrightarrow{k_e} \left[\overset{\delta^-}{O}CH_3\cdots H\cdots \underset{\alpha}{C}R_2 \cdots CH_2 \cdots \overset{\delta^-}{Br}\right] \longrightarrow R_2C{=}CH_2 + CH_3OH + Br^-$$

(A) (II)

Tableau I.

Constantes de vitesse ($s^{-1}.mol^{-1}.l$) *de la réaction entre les bromures* (I) *et le méthylate de sodium dans le méthanol à* 34°,2.

		$(k \pm \sigma).10^6$ [2].	$k_s.10^6$.	$k_e.10^6$.
(I *a*)	$(CH_3)_2CH\text{-}CH_2Br$	4,35 ± 0,06	2,5	1,9
I *b*)	$(C_2H_5)_2CH\text{-}CH_2Br$	5,10 ± 0,11	2,8	2,3
(I *c*)	cyclopentyl-$CH\text{-}CH_2Br$	4,03 ± 0,05	1,9	2,2
(I *d*)	cyclohexyl-$CH\text{-}CH_2Br$	2,82 ± 0,12	2,0	0,8

Trois constantes de vitesse ont été déterminées ; l'une (k), donnée par la vitesse de minéralisation du brome, est la somme des deux autres ($k = k_e + k_s$). Les résultats que nous avons obtenus sont donnés dans le tableau I.

De ces résultats, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Les vitesses de la réaction de substitution (k_s), dont le siège est le carbone juxtacyclique, sont, à un facteur de 1,5 près, les mêmes. Cela confirme qu'il n'y a pas de différences notables entre les effets stériques et polaires qu'exercent les quatre radicaux envisagés ([1]).

2° La formation d'oléfine (k_e) à partir du bromure de cyclohexylméthyle (I*d*) est nettement plus lente qu'à partir des trois autres bromures (I*a*-*c*). Une telle différence de réactivité n'est pas inattendue et a été observée dans d'autres réactions de composés cyclohexaniques dans lesquelles le nombre de coordination de l'atome de carbone intracyclique passe de 4 à 3 ([3]).

3° Comme le montre le tableau II, la gamme de réactivité observée lors de la formation d'oléfines par action du méthylate de sodium dans le méthanol sur les quatre bromures (I*a*-*d*) est beaucoup plus étroite que celle observée lors de l'éthanolyse des quatre chlorures tertiaires correspondants (III*a*-*d*) ([4]), réaction dans laquelle le nombre de coordination du carbone intracyclique passe également de 4 à 3 :

$$\underset{\text{(III)}}{R_2C(Cl)CH_3} \longrightarrow \underset{\text{(B)}}{R_2\overset{\delta+}{C}(CH_3)\cdots\overset{\delta-}{Cl}} \longrightarrow R_2\overset{+}{C}-CH_3 + Cl^- \longrightarrow \text{produits}$$

TABLEAU II.

Vitesses relatives de la formation bimoléculaire d'oléfines à partir des bromures (I), *comparées à celles de l'éthanolyse unimoléculaire des chlorures tertiaires correspondants* (III).

Élimination bimoléculaire (CH_3O^-, 34°, 2).			Solvolyse unimoléculaire (éthanol, 25°) ([4]).		
(I *a*)	$(CH_3)_2CH\text{-}CH_2Br$	2,3	(III *a*)	$(CH_3)_2C(Cl)CH_3$	2,9
(I *b*)	$(C_2H_5)_2CH\text{-}CH_2Br$	2,8	(III *b*)	$(C_2H_5)_2C(Cl)CH_3$	8,1
(I *c*)	cyclo-$C_5H_9\text{-}CH_2Br$	2,7	(III *c*)	cyclo-$C_5H_8(Cl)CH_3$	125
(I *d*)	cyclo-$C_6H_{11}\text{-}CH_2Br$	1	(III *d*)	cyclo-$C_6H_{10}(Cl)CH_3$	1

C'est ainsi, par exemple, que le rapport des constantes de vitesse des composés cyclopentanique et cyclohexanique est près de 50 fois plus petit dans la première réaction (I*c*/I*d*) que dans la seconde (III*c*/III*d*). La faible

différence de réactivité entre les bromures cyclopentanique (I*c*) et cyclohexanique (I*d*) montre que l'angle cyclique α dans l'état de transition (A) de la réaction bimoléculaire conduisant aux oléfines est beaucoup plus proche de l'angle initial (109°,5) que ne l'est l'angle cyclique α dans l'état de transition (B) de la réaction d'éthanolyse unimoléculaire des chlorures (III), réaction dans laquelle la différence de réactivité entre les composés cyclopentanique (III*c*) et cyclohexanique (III*d*) est beaucoup plus importante. Ces considérations constituent une illustration de la validité du postulat ([5]) suivant lequel, dans une réaction exothermique, l'état de transition ressemble aux composés de départ, alors que, dans une réaction endothermique, l'état de transition ressemble aux produits formés.

Partie expérimentale. — La solution de bromure ([6]) (environ 0,04 M) et de méthylate de sodium (environ 1,0 M) dans le méthanol est répartie dans des ampoules qui sont chauffées à 34°,2. Étant donné la présence d'un grand excès de méthylate de sodium, la réaction est de premier ordre. Les constantes globales (k) de deuxième ordre sont obtenues d'après l'équation $k = [2{,}303/bt]\log[a/(a-x)]$, où a est la concentration initiale de bromure, b la concentration initiale de méthylate de sodium, et x la concentration de brome minéralisé au temps t, déterminée par la méthode de Charpentier-Volhard ([7]).

Les constantes de vitesse des réactions d'élimination (k_e) et de substitution (k_s) sont obtenues d'après les équations $k_e = k(x'/x)$ et $k_s = k - k_e$, où x' est la concentration d'oléfine au temps t, déterminée par dosage au moyen du brome ([8]). Des dosages étalon, effectués dans des conditions identiques sur les oléfines (II) (sauf l'isobutylène) pures, préparées par pyrolyse des acétates primaires correspondants ([9]) et purifiées par chromatographie gazeuse, ont montré que cette méthode conduit à des erreurs par excès et qu'il est nécessaire de tenir compte, pour chaque composé, d'un facteur de correction (5 à 10 %).

([1]) H. Felkin et G. Le Ny, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1169.

([2]) σ = écart type : W. J. Youden, *Statistical Methods for Chemists*, Wiley, New-York, 1951, p. 10.

([3]) H. C. Brown, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 1248; *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 980.

([4]) H. C. Brown et M. Borkowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1894.

([5]) G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 334.

([6]) H. Felkin, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2322.

([7]) M. L. Dhar, E. D. Hughes et C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 2058.

([8]) A. Polgár et J. L. Jungnickel, *in* J. Mitchell, *Organic Analysis*, III, Interscience, New-York, 1956, p. 248.

([9]) J. Colonge, *Bull. Soc. Chim.*, 9, 1942, p. 732; R. Ya. Levina, N. N. Mezentsova et P. A. Akishin, *J. gen. Chem. U. S. S. R.*, 23, 1953, p. 581.

(*C. N. R. S., Faculté de Médecine,*
25, boulevard Saint-Jacques, Paris 14e.)

MÉTÉOROLOGIE. — *Influence de la pureté de l'eau sur la production de charges électriques accompagnant la congélation.* Note de Mme **Maud Roulleau**, présentée par M. André Danjon.

En étudiant la différence de potentiel apparaissant entre la glace et l'eau au cours de la congélation, on constate que ce phénomène est d'autant plus grand que l'eau est plus pure, ce qui ne s'accorde pas avec l'influence des ions ammonium soutenue par certains auteurs.

On sait, depuis les expériences de J. Costa Ribeiro [1], que la congélation d'un liquide s'accompagne de la séparation de charges électriques, se manifestant par l'apparition d'une différence de potentiel (d. d. p.) entre deux électrodes dont l'une se trouve dans la phase solide, et l'autre dans la phase liquide.

Workman et Reynolds [2] ont signalé que cet effet était particulièrement grand pour l'eau et en ont déduit qu'il pouvait être la cause des manifestations électriques des orages. Étudiant l'influence des solutions électrolytiques diluées, ces auteurs sont arrivés à la conclusion que les ions ammonium jouissaient de propriétés particulières : dans leurs expériences, l'eau exempte de toute trace d'ammoniaque ne permettait d'obtenir qu'une d. d. p. de quelques volts, tandis que dans une solution 10^{-5} N de NH_4OH, celle-ci atteignait 230 V.

Reprenant l'étude de ce phénomène, nous nous sommes d'abord attaché à essayer de le rendre reproductible, les différents auteurs [2], [3] s'accordant en effet à souligner son caractère extrêmement variable d'une expérience à l'autre. Il est apparu que les conditions essentielles à ce point de vue sont un excellent isolement électrique entre les électrodes qui doivent être très soigneusement nettoyées d'une part, et d'autre part, l'obtention de vitesses bien définies du refroidissement de l'eau. Si la première de ces conditions est facile à réaliser, il n'en est pas de même de la seconde, par suite probablement de l'apparition fortuite au sein du liquide de mouvements tourbillonnaires thermoconvectifs dus à l'existence du maximum de densité de l'eau à + 4°. Aussi dans nos essais subsiste-t-il des fluctuations qui, bien que beaucoup plus petites que celles qui avaient été antérieurement signalées, restent cependant encore de l'ordre de 30 % dans une série de mesures.

Afin de vérifier l'influence éventuelle des ions NH_4, nous avons préparé un certain nombre d'échantillons d'eau distillée : certains sont constitués par de l'eau simplement bidistillée, d'autres sont obtenus à la suite de trois ou de quatre distillations successives. La pureté de l'échantillon est déterminée par sa conductibilité électrique $1/\rho$, mesurée soit dans un vase de conductibilité, soit dans le tube d'expérience lui-même, constitué par un manchon de matériel plastique transparent, fermé par deux électrodes de platine. On constate,

comme le fait ressortir le tableau ci-dessous, que plus la résistivité de l'eau est grande, plus la d. d. p. apparaissant entre les électrodes est elle-même grande, ce qui est en contradiction avec une action privilégiée des ions ammonium.

ρ ($\mu\Omega$.cm).	d. d. p. (V).	Nombre de cas d'observation.
0,3	38	4
0,55	60	5
0,65	84	7
0,80	125	7
1,00	145	6
1,50	210	3

(1) J. Costa Ribeiro, *An. da Acad. Brasileira de Ciências*, 22, n° 3, 1950, p. 325-348.
(2) E. J. Workman et S. E. Reynolds, *Phys. Rev.*, 78, n° 3, 1950, p. 254-259.
(3) E. W. B. Gill et G. F. Alfrey, *Nature*, 175, 1952, p. 203-204.

(Observatoire de Magny-les-Hameaux.)

MÉTÉOROLOGIE. — *Sur le calcul du spectre de fluctuation d'un écho de pluie.* Note de M. **Roger Lhermitte**, présentée par M. André Danjon.

L'auteur présente une méthode de calcul du spectre des fréquences de fluctuation d'un écho de pluie, à partir de données relatives aux gouttes qui sont à l'origine de cet écho. Un exemple de la comparaison entre le spectre calculé par cette méthode et le spectre expérimental obtenu en appliquant le signal correspondant à un analyseur de fréquences spécial, est présenté.

Nous avons montré dans une Note précédente (1) l'intérêt météorologique que présente l'étude des fluctuations d'intensité des échos de précipitation; nous avons plus récemment (2) décrit un dispositif qui donne directement la répartition spectrale de ces fréquences de fluctuation.

Pour poursuivre l'étude et l'analyse de ce phénomène d'une manière plus complète, nous utilisons maintenant une méthode de calcul théorique du spectre des fréquences de fluctuation d'un écho donné par un milieu diffusant constitué par des gouttes réparties dans l'atmosphère en fonction de données relatives à ces gouttes (nombre par unité de volume, sections droites radar, vitesse de déplacement).

Ce calcul se rapporte à une installation radar dans laquelle le faisceau d'émission, étroit, est complètement intercepté à la distance d'observation par le milieu diffusant. On définit ainsi un volume diffusant qui est limité par la section droite du faisceau à la distance considérée et par l'étendue dans l'espace de l'impulsion d'émission. Si l'on suppose qu'il existe dans ce milieu une densité de puissance d'émission uniforme, chaque goutte renvoie vers le récepteur radar un rayonnement diffusé dont la puissance est, par définition, proportionnelle à la section droite radar σ_i de cette goutte, et l'amplitude à $\sqrt{\sigma_i}$. Si une goutte se rapproche ou s'éloigne du radar avec la vitesse radiale v_i, la phase α_i du rayonnement diffusé est une fonction du temps et a pour valeur

(1) $$\alpha_i = \varphi_i + \frac{4\pi v_i t}{\lambda},$$

λ est la longueur d'onde et φ_i est une phase qui dépend des conditions initiales. La somme de toutes ces vibrations diffusées est représentée par

(2) $$R_t = K\sum\sqrt{\sigma_i}\sin\left(\omega t + \varphi_i + \frac{4\pi v_i t}{\lambda}\right).$$

Si l'on calcule, par la méthode de Fresnel, le carré de l'amplitude résultante R, on obtient

(3) $$R^2 = \left|K\left[\sum\sigma_i + 2\sum\sqrt{\sigma_i\sigma_j}\cos\left(\varphi_i - \varphi_j + \frac{4\pi(v_i - v_j)t}{\lambda}\right)\right]\right|.$$

On observe que cette quantité s'exprime par deux termes. Le premier

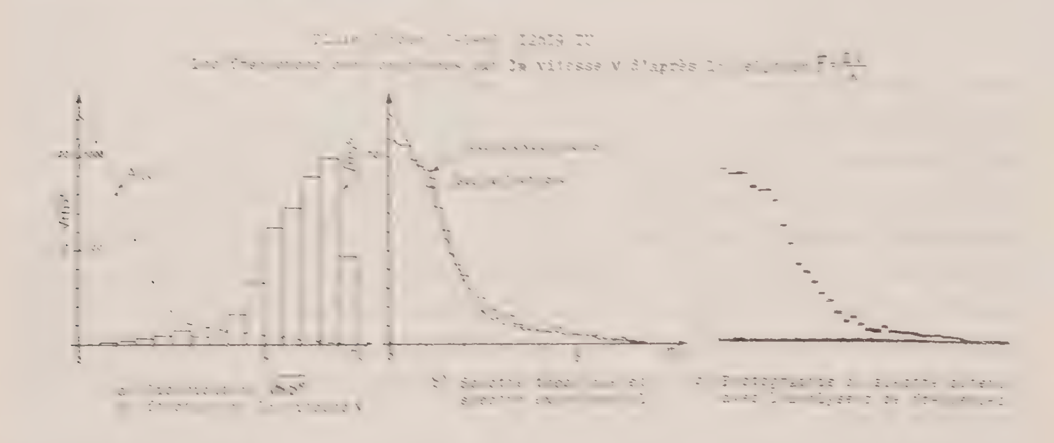
est la somme des sections droites radar de toutes les particules; seul le second terme contient les phases des rayonnements diffusés et est en fait une somme de fonctions sinusoïdales du temps de fréquences $F=2(v_i-v_j)/\lambda$. Il représente ainsi le spectre des fréquences de fluctuation cherché. On remarque que le premier terme donne la valeur moyenne de la fonction si l'on fait cette moyenne sur un temps long devant la plus longue période; on retrouve alors la loi bien connue de Rayleigh. On voit, d'après l'équation (3), que l'amplitude de chaque composante correspondant à une différence donnée de vitesses radiales est égale à la sommation des arrangements deux à deux des produits des amplitudes des termes qui se rapportent à des gouttes présentant cette différence de vitesse. Si l'on se limite au cas d'un faisceau vertical étroit, seule la vitesse verticale interviendra et l'on peut admettre qu'elle est représentée principalement par la vitesse de chute limite des gouttes qui varie avec le diamètre. Comme il existe également une relation théorique entre la section droite radar et le diamètre des gouttes, il sera possible de déduire d'une mesure de la distribution du nombre de gouttes en fonction de leur diamètre, la distribution de la section droite radar σ en fonction de la vitesse de chute v de ces particules. C'est cette dernière relation qui intervient directement dans le calcul du spectre de fluctuation.

Mais les données pratiques sont obtenues par des prélèvements de gouttes dans la précipitation étudiée et la détermination du nombre de gouttes par unité de volume en fonction du diamètre ne pourra être effectuée que par des groupements dans des intervalles de diamètre ou de vitesse dont l'étendue sera imposée notamment par le nombre de gouttes recueillies et la précision des mesures. Dans ces conditions, la section droite radar totale S d'un groupe ne pourra être évaluée que si l'on suppose qu'il existe une répartition aléatoire des phases. Si N est le nombre de gouttes de section droite radar σ intervenant dans le groupe, on aura ainsi $S=N\sigma$. On fait alors intervenir dans la relation (3), non plus les rayonnements correspondant à chaque goutte, mais ceux afférents aux groupes de gouttes constitués comme nous venons de l'exposer. On dispose ainsi d'une suite de termes d'amplitudes $\sqrt{N\sigma}$ à partir desquels on peut calculer l'amplitude des composantes de fréquences. La distribution est faite dans des intervalles de vitesse Δv égaux et consécutifs; les composantes sont alors exprimées pour les fréquences correspondant à Δv, $2\,\Delta v$, $3\,\Delta v$, ...

Nous avons représenté sur la figure un exemple d'un résultat donné par une telle méthode de calcul. On a admis que σ est reliée au diamètre D par la loi théorique $\sigma = KD^6$; l'intervalle choisi est de 0,5 m/s. Nous avons reproduit notamment en (*b*), avec la même échelle, le spectre théorique et le spectre expérimental dont on peut voir dans la partie (*c*) la photographie directe obtenue sur l'indicateur de l'analyseur de fréquences. Il convient de noter que, dans cet analyseur, les filtres qui traduisent les composantes spectrales sont attaqués par un signal qui est proportionnel

au carré de l'amplitude de l'écho. Cette fonction correspond à l'expression de R^2 dans l'équation (3), et ceci rend possible la comparaison entre le spectre expérimental obtenu dans ces conditions et le spectre théorique.

On voit que l'étendue du spectre exprime l'étendue du domaine des différences de vitesse. Par ailleurs, on constate en général un assez bon accord entre le spectre expérimental et le spectre théorique, à l'exception des composantes de faibles fréquences dont l'amplitude est toujours moins grande que ne le prévoit la théorie.



Dans le calcul précédent, qui constitue une première approche du phénomène, nous avons supposé que chaque goutte gardait une vitesse constante. Or la présence probable dans la précipitation d'une turbulence à très petite échelle, provoque des variations rapides de la vitesse de chute des gouttes autour d'une valeur moyenne. Il en résulte l'apparition d'une instabilité marquée des composantes spectrales, qu'on constate effectivement, et qui ne disparaît que si la constante de temps à la sortie des filtres est supérieure à 2 ou 3 s, ce qui est notamment le cas pour l'exemple présenté.

(1) R. Lhermitte, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2955.
(2) R. Lhermitte, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 155.

(Observatoire de Magny-les-Hameaux.)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la composition de l'huile essentielle de fruit de Litsea citrata Blume.* Note (*) de MM. **Yves-René Naves** et **Anghel-Vladimir Grampoloff**, présentée par M. René Fabre.

[illegible] pour [illegible] % de citrals dont environ [illegible] de citral *b*, 1 % de citronellal, 2,5 % de méthylhepténone, [illegible] % de (—)-sabinène et [illegible] % de (—)-limonène.

L'huile essentielle de fruit de *Litsea citrata* Blume (= *Tetranthera citrata* Nees = *T. polyantha* var. *citrata* Nees = *Litsea cubeba* Pers.) [1] est produite depuis quelques années en grandes quantités dans les provinces chinoises de Szechwan, Fukien et Kiangsi [2]. La plante est répandue dans d'autres provinces de la Chine méridionale, dans l'Himalaya, dans toute l'Asie du Sud-Est et notamment en Indonésie. On a aussi produit l'huile essentielle d'écorce, de feuille, de rameau fleuri (essence de May-Chang du Viet-Nam). Toutefois, c'est le fruit frais qui est le plus riche en huile essentielle (en moyenne 5 % du poids) et en citrals. Vendu couramment sous le nom d'essence de *Litsea cubeba*, le produit concurrence fortement l'essence de lemongrass dans tous les usages, notamment dans les fabrications d'ionones, de méthylionones ou de nérol.

S. K. Chow et B. F. Tu [3] ont indiqué pour caractères limites de l'huile essentielle : d^{25} 0,8825 à 0,9068 ; $[\alpha]_D$ — 5° à + 9°45' ; n_D^{25} 1,4785 à 1,4864 ; produits oximables (en $C_{10}H_{16}O$) = 75 % au minimum dont, au plus, 5 % de non-citrals. Nous avons observé nous-mêmes sur un certain nombre de lots commerciaux : d^{20} 0,8832 à 0,8925 ; $[\alpha]_D$ — 6°,1 à — 6°,8 ; n_D^{20} 1,4812 à 1,4860 ; produits oximables (en $C_{10}H_{16}O$) = 77,8 à 85,5 %.

Nous avons appliqué à l'analyse de l'huile essentielle la chromatographie de partition vapeur-liquide (CPVL) dans les mêmes conditions que dans l'analyse de l'essence de lemongrass [4]. Les teneurs en citrals ainsi déterminées (75,0 à 81,0 %) ont été en moyenne de 3 à 5 % plus basses que les teneurs déduites de l'oximétrie. La proportion de citral *b* sur le total citral *a* + citral *b* a varié entre 0,33 et 0,36 pour 1. Elle est du même ordre que celle observée dans l'analyse des essences de lemongrass (0,31 à 0,34) : cette constance peut avoir une signification d'ordre physiologique.

Les pics d'élution des citrals sont précédés par ceux du citronellal et de la méthylhepténone qui ont été identifiés en répétant la chromatographie sur l'essence additionnée de ces substances et aussi en recueillant les produits élués et les examinant par spectrographie infrarouge. Les teneurs des essences en citronellal varient entre 0,7 et 1,5 %, celles en méthylhepténone entre 2,3 et 3,1 %.

Deux constituants importants sont élués avant les substances carbonylées. Il s'agit de (—)-sabinène et de (—)-limonène, le limonène repré-

sentant 37 à 50 % de leur somme. Nous les avons étudiés à partir de fractions d'essence isolées par distillation et débarrassées de substances carbonylées par traitement par l'acétate de semicarbazide. Ce traitement nous a livré la semicarbazone de β-méthylhepténone F 136 à 137°, identifiée par le spectre d'absorption infrarouge. Les terpènes ont été séparés dans une colonne de distillation à bande tournante. Nous avons obtenu une fraction de (—)-sabinène, $[\alpha]_D^{20}$ — 53°,2 identique par son spectre infrarouge à une préparation isolée au cours de l'étude de l'huile essentielle de *Xanthoxylum rhetsa* D. C. [4], et une fraction de (+)-limonène $[\alpha]_D^{20}$ + 116°,4, donc à peu près optiquement pure [5], identique par son spectre infrarouge à une préparation de limonène isolée d'huile essentielle d'orange douce. De l'examen des spectres d'absorption infrarouge des dernières fractions distillées, nous avons pu conclure qu'elles renferment de l'α-terpinène et du *p*-cymène qui, d'après la CPVL, représentaient ensemble au plus 2 % des hydrocarbures. L'α-thuyène n'a été entrevu dans aucune des fractions intermédiaires.

On peut attribuer à une essence moyenne de fruit de *Litsea cubeba* la composition suivante : (+)-limonène, 6 %; (—)-sabinène, 7 %; méthylhepténone, 2,5 %; citronellal, 1 %; citrals, 80 % dont un peu plus d'un tiers de citral *b*.

Rappelons que Charabot et Laloue [6] n'ont pas extrait de citronellal au cours de l'étude de l'essence produite à Java, tandis qu'ils en ont trouvé 20 % dans l'essence d'écorce de la même origine. On admettra que le procédé analytique fort critiquable dont ils ont fait usage, leur a dissimulé des proportions de citronellal de l'ordre de 1 à 2 %. D'autre part, ces chimistes ont déduit de l'indice d'esters après acétylation de la fraction d'essence non aldéhydique, la présence de 19,4 % d'alcools (en $C_{10}H_{18}O$) dans l'essence elle-même et ils ont *supposé* qu'il pouvait s'agir de géraniol.

Nous sommes en droit d'admettre qu'une partie au moins des esters trouvés après acétylation avaient leur origine dans le sabinène contenu dans l'essence. Ce terpène est, en effet, aisément converti en un mélange d'esters comprenant notamment l'acétate du terpinène-1 ol-4 et le diacétate de terpine-1.4 [7].

En constatant qu'au (+)-sabinène correspond, par la (—)-sabinacétone, la (+)-cryptone, selon Short et Read [8], et qu'on a relié la (—)-cryptone au (—)-α-phellandrène [9] et donc à la (—)-pipéritone et au (—)-limonène [10], nous admettons que le (—)-sabinène et le (+)-limonène coexistant dans *Litsea cubeba* possèdent des configurations opposées. Remarquons que les deux terpènes contenus dans l'huile essentielle d'*Orthodon punctulatum* Kudo (Ohwi) [11]; de *Librocedrus Bidwillii* Hook. [12]; de *Pittosporum eugenioides* A. Cunn. sont de même signe et ce n'était que dans celle d'*Hyptis suavolens* Poit. [13] qu'on avait rencontré ensemble (—)-sabinène et (+)-limonène.

(*) Séance du 23 mars 1959.

(1) C. Wehmer, *Die Pflanzenstoffe*, 2e éd., 1, p. 370 et suppl. p. 120, juin 1931 et 1935.

(2) S. K. Chow et B. F. Tu, *Essenoil News*, 1, n° 2, 1958, p. 2.

(3) Y. R. Naves et A. Odermatt, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 300; Y. R. Naves, *The Indian Perfumer*, 2, 1959 (sous presse).

(4) Y. R. Naves et P. Ardizio, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. M 676.

(5) F. Richter et W. Wolff, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 63, 1930, p. 1724.

(6) E. Charabot et G. Laloue, *Comptes rendus*, 146, 1908, p. 350, et *Bull. Soc. Chim.*, [4], 3, 1908, p. 387.

(7) *Cf.* à ce sujet : R. Delaby et Y. Breugnot, *Bull. Sc. Pharmacol.*, 42, 1935, p. 385; S. Sabetay, *Ann. Fals. Fr.*, 29, 1936, p. 225.

(8) A. G. Short et J. Read, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1415.

(9) A. S. Galloway, J. Dewar et J. Read, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 1595.

(10) A. J. Birch, *Ann. Reports*, 47, 1950, p. 192.

(11) Y. Fujita, *J. Chem. Soc. Japan*, 62, 1941, p. 134.

(12) R. D. Batt et C. H. Hassell, *J. Soc. Chem. Ind.*, 68, 1949, p. 359.

(13) C. L. Carter et W. V. Heazlewood, *J. Soc. Chem. Ind.*, 68, 1949, p. 34.

ZOOLOGIE. — *Sur la présence d'une deuxième paire de membres vestigiaux au segment gonopodial des adultes de Spirostreptidæ (Myriapodes-Diplopodes).* Note de M. **Jean-Marie Demange**, présentée par M. Louis Fage.

Au 7e segment, gonopodial, des *Spirostreptidæ*, la seconde paire de membres persiste chez l'adulte contrairement à ce qui était admis. La musculature inconnue jusqu'ici et la morphologie de ces vestiges prouvent indubitablement leur nature appendiculaire.

Le 7e segment du corps chez la plupart des Myriapodes Chilognathes adultes, ou tout au moins préadultes, porte deux paires d'appendices évoluant différemment au cours de la croissance. Deux cas se présentent selon que les deux paires ou une seule se modifient en organes copulateurs ou gonopodes.

Dans le premier cas, où les deux paires se transforment, c'est tantôt la 9e paire de pattes qui est modifiée en gonopodes, la 8e faisant fonction d'organes protecteurs (peltogonopodes), tantôt la 8e paire qui est gonopodes et la 9e organes de protection et de conservation du sperme (paragonopodes).

Le second cas, celui où une seule paire se transforme, nous intéresse plus particulièrement. C'est la 8e paire de membres qui fournit les gonopodes, la 9e étant complètement résorbée (*Spirostreptidæ*) ou conservant sa fonction ambulatoire (*Polydesmoidea*).

Nos connaissance sur le développement des membres du 7e segment chez les *Spirostreptidæ* et *Odontopygidæ* au cours de la vie postembryonnaire sont dues à H. W. Brölemann (1).

La 8e paire de pattes ambulatoires, pendant les premiers âges, disparaît à l'époque du « réveil sexuel apparent » pour faire place à des bourgeons d'aspect informe. Ces bourgeons sont les ébauches des gonopodes qui ne feront que croître et se différencier au cours de développement.

Le sort de la 9e paire de pattes est différent. Elle demeure ambulatoire un certain temps, puis change de forme, régresse pour disparaître chez l'adulte ou subsister sous forme de vestiges.

Jusqu'ici, il a toujours été admis que les membres de la 9e paire de pattes *disparaissaient complètement chez l'adulte des Spirostreptidæ.* Quant au sternite, ou bien il disparaît ou peu s'en faut (*Spirostreptidæ*), ou bien il subsiste en se modifiant un peu (*Odontopygidæ*).

Nos recherches montrent, au contraire, que chez un certain nombre de *Spirostreptidæ* des vestiges de la 9e *paire de membres persistent chez l'adulte* sous différentes formes : îlots chitineux ou appendices reconnaissables. Ces formations sont encadrées d'invaginations trachéennes disposées très latéralement en avant desquelles se distingue un sternite bien caractérisé et chitinisé.

En général, les vestiges de membres sont placés au fond d'une dépression entourée d'un bourrelet qu'on peut assimiler à un coxite. Quant aux

poches trachéennes, elles sont semi-membraneuses, sclérifiées seulement au bord interne, prolongées ou non suivant les espèces par un long appendice, et à la pointe inférieure.

H. W. Brölemann (²) a signalé en 1926 de vagues sclérifications chez *Ophistreptus guineensis* Silv. et *O. digitulatus* (Karsch) *occiduus* Bröl. représentant un reste de sternite et des fentes de la membrane ou des invagnations, résidus de poches trachéennes. Il n'est fait par contre, aucune mention de traces de membres vrais tels que nous les avons observées et les formations étudiées n'ont rien de comparables avec celles dont nous parlons et qui sont particulièrement visibles et développées.

La dissection de cette région, constituée par la membrane reliant les gonopodes au bord antérieur du 8e segment, nous révèle, chez plusieurs espèces, une musculature puissante dont on retrouve les insertions sur les plages sclérifiées chitineuses, membres des pattes 9 et sur le bourrelet dominant celles-ci. Les indurations des poches trachéennes servent de support à d'autres muscles dont l'étude est en cours. Cette musculature, plus puissante que chez le préadulte, rappelle, dans ses grandes lignes, celle d'une patte copulatrice.

Les appendices du double segment gonopodial suivent donc une évolution semblable qui tend à les transformer en organes dont la fonction est différente de celle originelle. Ces transformations n'ont pas eu lieu en même temps et l'on constate, de ce fait, un décalage dans le temps dont le résultat est la formation d'un gonopode complet au segment antérieur et d'éléments appendiculaires en cours de modifications au segment postérieur. Celui-ci est donc en retard sur le précédent dont la croissance, en outre, est plus contractée.

On peut émettre l'hypothèse que la paire de pattes postérieures retrace, au ralenti, les modifications qu'a subies la paire antérieure qui avant de se transformer en gonopodes, disparaît brusquement lors du « réveil sexuel apparent ». Une nouvelle croissance faisant suite à une régression incomplète se manifeste par la présence d'une musculature plus puissante après la mue que chez le préadulte et de formations trachéennes et sternale mieux individualisées.

Quant à la destinée de cet organe, la musculature nous indique qu'elle pourrait être gonopodiale ou paragonopodiale, c'est pourquoi l'étude des pattes vestigiales et de la région environnante aussi bien chez l'adulte que chez l'immature peut nous aider à comprendre le mécanisme de la transformation des pattes ambulatoires en gonopodes.

(¹) H. W. Brölemann, *Voyage de Ch. Alluaud et R. Jeannel en Afrique orientale*, Lhomme, Paris, 1920, p. 65.
(²) H. W. Brölemann, *Arch. Zool. exp. gen.*, 65, 1926, p. 38 et 43.

[*Laboratoire de Zoologie* (*Vers et Crustacés*) *du Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris.*]

PHYSIOLOGIE DE LA PHONATION. — *Étude expérimentale de l'impédance ramenée sur le larynx par le pavillon pharyngo-buccal et du mécanisme protecteur des cordes vocales qu'elle constitue pendant la phonation.* Note de M. RAOUL HUSSON, transmise par M. Maurice Fontaine.

Pendant la phonation, le pavillon pharyngo-buccal ramène sur le larynx une impédance qui élève la pression intra-glottique, et ainsi facilite les ouvertures rythmées de la glotte. Cette facilitation diminue les risques d'arrachement des fines insertions musculaires qui tapissent le ligament thyro-aryténoïdien inférieur.

1. Cuvier (1) ayant observé que, chez la plupart des voix incultes, le larynx s'élève avec la hauteur du son, estimait que la longueur du tube additionnel pharyngo-buccal commandait la hauteur du son dans le chant. Mais Helmholtz (2) fit plus tard remarquer que ce tube était trop *court* et trop *amorti* pour exercer sur le larynx une telle réaction. Dès 1932 cependant, des expériences diverses (3), puis des observations stroboscopiques (4), mirent en évidence l'existence effective d'une réaction exercée par le tube additionnel sur le comportement des cordes vocales dans la phonation. Ce comportement étant, à l'époque, assimilé à une vibration d'anches animées par le courant d'air, la réaction observée fut elle-même assimilée aux variations périodiques de couplage découvertes et étudiées par Wien et Vogel (5) sur des tuyaux à anches auxquels on fait rendre un son de fréquence croissante. Cette interprétation, due à D. Weiss (3), paraissant raisonnable, avait été retenue par nous à l'époque (4).

2. Cette interprétation se trouve cependant détruite par l'ensemble des travaux récents qui ont établi que, dans la phonation, les cordes vocales ne « vibraient » nullement. Leurs soi-disant « vibrations » ne sont que des ouvertures brèves, rapides et rythmées de la glotte, chacune étant causée par la contraction « en phase » des fibrilles des thyro-aryténoïdiens internes qui, toutes comme Goerttler (6) l'a montré, viennent s'insérer en « dents de peigne » sur le bord libre des cordes vocales. Le fonctionnement du larynx est ainsi analogue à celui d'une sirène, qui débite de la pression sous-glottique dans le tube additionnel (7). La réaction exercée par le tube additionnel sur un tel mécanisme est donc sans aucun rapport avec celui décrit autrefois par Wien et Vogel.

Cette réaction est toutefois indéniable, car elle fut retrouvée en 1952 par Husson et Djian (8) sur des tomographies frontales de larynx en phonation. Lorsqu'elle croît, les tomographies révèlent une image ombrée intra-glottique qui s'élargit, traduisant une phase d'accolement qui est devenue plus brève et moins ferme.

Nous l'avons étudiée récemment par la méthode de Philippe Fabre (9), qui matérialise les ouvertures glottiques (même bouche fermée) sur un oscillographe cathodique par les modulations de l'impédance électrique

transversale du cou en haute fréquence qu'elles provoquent. Nous avons pu ainsi préciser à nouveau ses deux effets essentiels : *a.* une largeur et une durée de l'ouverture glottique légèrement accrues, et *b.* une durée de la phase d'écartement légèrement diminuée.

3. Un nouveau progrès dans l'analyse de ce phénomène a pu être fait par l'assimilation du tube additionnel, dans la phonation, à un *pavillon* au sens strict, attaqué à son entrée par la fourniture de pressions issue du larynx, et justiciable de la *Théorie de la propagation acoustique au sein des pavillons* d'Yves Rocard (1935) ([10]). Dans une telle systématisation, toute impédance ramenée sur le larynx par le pavillon, de quelque origine qu'elle soit, se traduit par une élévation de la pression intra-glottique au cours de l'éjection des bouffées d'air successives qui constituent le fonctionnement normal du larynx. Cette élévation de la pression intra-glottique explique sans difficulté tous les faits réactionnels observés.

4. En diminuant la constriction glottique et en favorisant le déclenchement de la phase d'écartement des cordes vocales au cours de chaque période, cette *impédance ramenée* constitue un *mécanisme protecteur* des cordes vocales d'un haut intérêt. Elle soulage les contractions rapides et rythmées qui ont pour effet de décoller à chaque période les cordes vocales, diminuant ainsi le risque d'arrachement des fines insertions des fibrilles des thyro-aryténoïdiens internes qui se trouvent sur le bord libre de celles-ci, arrachement qui paraît jouer un rôle de premier plan dans la genèse du nodule des chanteurs.

5. Il est, au surplus, remarquable que, lorsqu'un chanteur perçoit au niveau de son larynx les sensibilités proprioceptives caractéristiques d'un tonus d'accolement glottique trop élevé, des modifications réflexes de la posture de son pavillon pharyngo-buccal tendent à se produire, lesquelles ont toujours pour effet d'accroître l'impédance ramenée sur le larynx (rétrécissement de l'ouverture bucco-labiale, abaissement du voile, recul de la langue, etc.). La protection du comportement glottique se trouve ainsi assurée par une impédance accrue, qui réalise une sorte d'*homéostasie neuro-motrice* déclenchée sur la base de réflexes proprioceptifs.

(1) Cuvier, *Leçons d'Anatomie comparée*, Paris, 1807.
(2) Helmholtz, *Die Lehre von den Tonempfindungen*, 5e éd., 1896.
(3) D. Weiss, *Z. H.-N.-Ohrenheilk.*, 30, no 3, 1932.
(4) R. Husson, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1535.
(5) Wien et Vogel, *Ann. Physik.*, IV, 62, 1920.
(6) K. Goerttler, *Z. Anat. u. Entwicklungsgeschichte*, 115, 1950, p. 352-401.
(7) R. Husson, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1697.
(8) R. Husson et A. Djian, *J. Radiol. et Electrol.*, 33, nos 3-4, 1952, p. 127-135.
(9) Ph. Fabre, *Bull. Acad. Nat. Méd.*, nos 3-4, 1957, p. 66.
(10) Y. Rocard, *Actual. scient. et indus.*, no 222, Hermann, Paris, 1935; *Dynamique générale des vibrations*, Masson, Paris, 2e éd., 1953, p. 374 et suiv.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Propriétés enzymatiques du système L-aminoacide polymérasique d'*Escherichia coli. Note (*) de MM. **Bention Nisman** et **Hiroshi Fukuhara**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Nous avons décrit la méthode de préparation et quelques propriétés d'un système enzymatique qui incorpore des acides aminés radioactifs dans la fraction protéique et qu'en raison de ce fait nous avons appelé aminoacide polymérase [1], [2]. La présente Note a pour objet de préciser la nature de l'acide aminé dans l'incorporation extractible par l'acide trichloracétique chaud (TCA) et par l'hydroxylamine que nous avons défini comme incorporation A.

Étude de l'incorporation en fonction de la concentration en polymérase. — Les figures 1 et 2 montrent que l'incorporation totale (A + B TCA non extractible) ainsi que l'incorporation B augmentent en fonction de la concentration de l'enzyme entre 0 et 60 mn, cette augmentation de l'incorporation s'amplifiant considérablement entre 60 et 180 mn pour les fortes concentrations de polymérase.

Additivité des incorporations individuelles d'acides aminés. — Le tableau suivant montre que l'incorporation de 11 acides aminés est additive et correspond à la somme des incorporations individuelles.

Additivité de l'incorporation par le système polymérasique.

Substrats en mμM/ml (n + 1).	Incorporation A + B.	Incorporation B.	Nombre des AA utilisés.
Méthionine DL (16,5)	96	44	1
» + L-thréonine (15)	160	–	2
» + phénylalanine (7,5)	1477	834	3
» + proline (12,6)	2185	–	4
» + isoleucine (11,2)	2584	–	5
» + leucine (11,2)	3018	1380	6
» + lysine (11,2)	3141	–	7
» + arginine (11,2)	3386	–	8
» + glycine (50)	3626	1716	9
» + valine (11,2)	3776	1830	10
» + tryptophane DL (500)	4009	–	11

Les acides aminés radioactifs utilisés sont uniformément marqués au ^{14}C à l'exception de la méthionine ^{35}S, la glycine $^{14}C_1$ et le tryptophane $^{14}C_3$. Les concentrations indiquées sur le tableau se réfèrent aux aminoacides radioactifs. La radioactivité spécifique est de 0,5 μC/ml des acides aminés uniformément marqués au ^{14}C, de 14 μC/μM pour la méthionine, de 3,5 μC/μM de glycine et de 2,5 μC/μM de L-tryptophane. Chaque système contient en concentration par millilitre : 0,01 ml de solution de AA préparée comme indiqué en [5] (solution équilibrée), 2 μM ATP, 1 μM Mg^{++}, 5 μM Mn^{++}, 50 μM TRIS, 1,5 mg de préparation de polymérase. Les systèmes constitués pour les figures 1 et 2 contiennent les mêmes constituants : sauf polymérase 0,415, 0,830 et 1,66 mg par millilitre et de la méthionine, ^{35}S 35 mμM. même activité spécifique et valine ^{14}C uniformément

marquée 25 mµM. En outre, pour la figure 3, le système contenait 200 µg RNAs de *E. coli* extrait au phénol, et 50 µg de sédiment 105 000 g. Aux points indiqués par les flèches, on a ajouté 25 fois la concentration de l'acide aminé radioactif en homologue ^{12}C. Les méthodes de prélèvement des échantillons radioactifs et de comptage sont identiques à ceux de (6).

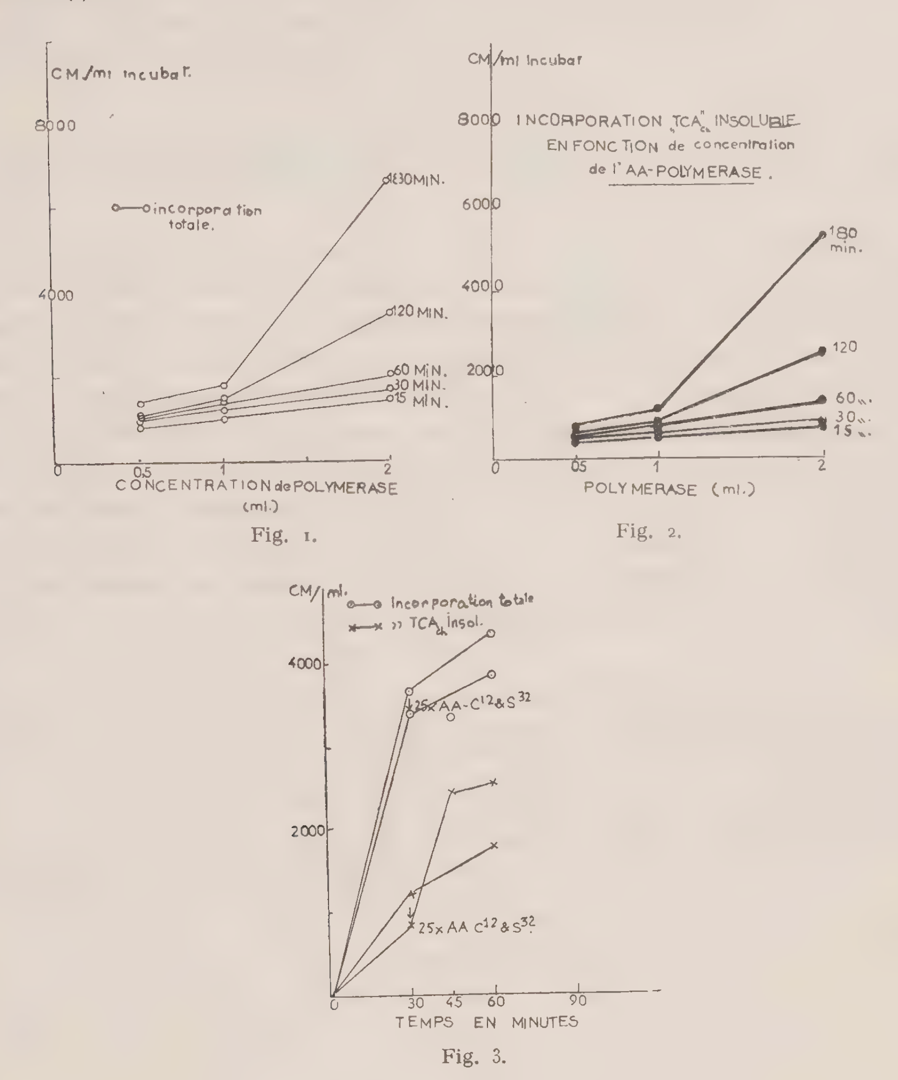


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Nature de l'acide aminé correspondant à l'incorporation A. — Nous avons montré que le système aminoacide polymérasique accepte les acides aminés et les fixe (incorporation A) avant de les incorporer dans la fraction protéique (incorporation B). L'incorporation A, diffère du complexe acide ribonucléique soluble (RNAs-AA) chargé d'acides aminés, par son insensibilité à la ribonucléase RNase (3).

L'acide aminé en situation A ne peut pas être chassé par l'homologue non-radioactif (*fig.* 3). En effet, la figure 3 montre que les incorporations A et B ne peuvent pas être enlevées par addition de l'acide aminé homologue non radioactif à une concentration 25 fois supérieure à celle de l'acide aminé

radioactif. Comme la radioactivité correspondant à l'incorporation A peut être chassée par l'hydroxylamine il s'ensuit de cela que le substrat fixé en A est en quelque sorte un acide aminé activé.

Peut-on considérer l'aminoacide activé comme identique au composé formé dans la réaction d'activation ?

L'acide aminé activé par la réaction de Hoagland [illegible] AA-AMP se fixe sur le RNAs suivant ces deux réactions :

(1) L-AA + ATP ⇌ AA-AMP + PP (pyrophosphate),

(2) AA-AMP + RNAs ⇌ RNAs-AA + AMP.

[illegible] l'incorporation A [illegible] s'échanger avec l'acide aminé libre et d'être extractible par l'hydroxylamine. Cependant, étant donné que notre système polymérasique est incapable de transférer les acides aminés sur le RNAs suivant ces deux réactions et que les stimulations des incorporations A et B observées et publiées précédemment ([1]) et ([2]) par le RNAs n'interviennent qu'après des intervalles relativement longs et selon une cinétique différente de la réaction [illegible], il s'en suit que l'incorporation A doit obligatoirement être différente de « AA-AMP ». [illegible] les produits des réactions (1) et (2), car le système polymérasique peut collaborer avec les enzymes sédimentables ou non des fractions [illegible].

(*) Séance du 23 mars 1959.

([1]) B. Nisman et H. Fukuhara, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. [illegible].

([2]) B. Nisman et H. Fukuhara, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. [illegible].

([3]) M. B. H[illegible]

([4]) M. B. Hoagland, *Biochim. Biophys. Acta*, 16, 1955, p. 288.

([5]) B. Nisman, *Biochim. Biophys. Acta*, 32, 1959, p. [illegible].

([6]) B. Nisman, M.-L. Hirsch et A.-M. Bernard, *Ann. Inst. Past.*, [illegible], 1954, p. [illegible].

PHARMACODYNAMIE. — *Essai de traitement de la contamination par le strontium radioactif à l'aide du rhodizonate de potassium.* Note (*) de M. GEORGES MICHON et Mlle MARIE-JOSÉPHE GUILLOUX, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Le rhodizonate de potassium, par administration buccale, est susceptible de bloquer l'absorption digestive du ^{90}Sr chez le Rat. Le squelette des rats traités présente une radioactivité variant de 25 à 50 % de celle du squelette des témoins.

L'échec des méthodes classiques de traitement de contamination interne par le strontium est dû à la présence de calcium pour lequel les substances utilisées ont une grande affinité. On ne peut espérer résoudre ce problème qu'en utilisant une substance qui réagisse spécifiquement avec le strontium. Le rhodizonate de potassium, utilisé en Chimie analytique [1], [2] forme des précipités avec le baryum et le strontium, alors qu'il ne précipite pas le calcium. C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude de son action *in vivo* dans le cas de l'ingestion du ^{90}Sr.

Dans un premier type d'expérience nous avons vérifié que le rhodizonate de potassium était capable de freiner le passage du ^{90}Sr à travers la muqueuse intestinale en enregistrant la radioactivité du sang circulant par la méthode précédemment décrite [3].

La figure montre l'évolution de la radioactivité sanguine chez le témoin et chez l'animal traité. Il apparaît clairement que le rhodizonate arrête rapidement le passage puisque, 5 à 10 mn après son administration, la radioactivité du sang diminue. Il ne s'agit cependant pas d'un blocage complet car le sang ne s'épure que lentement, beaucoup moins vite qu'après une injection intra-artérielle de ^{90}Sr.

La deuxième technique utilisée [4] permet de faire le bilan de la fixation du strontium dans l'organisme du Rat après ingestion et traitement par le rhodizonate administré de différentes manières.

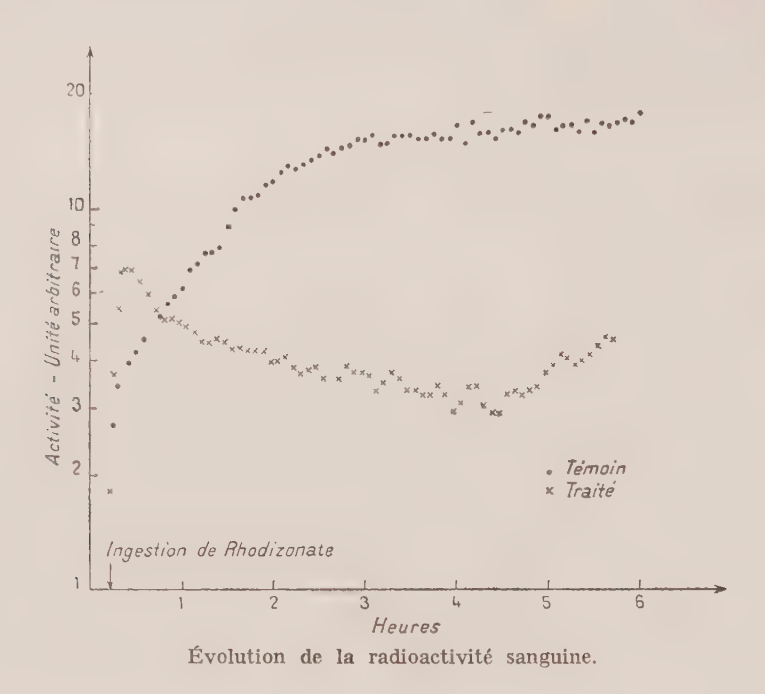
Dans tous les cas, les rats reçoivent 0,4 ml d'une solution de $^{90}SrCl_2$ sans entraîneur d'activité 1 μ C/ml par la voie buccale et le premier traitement a lieu 15 mn après cette ingestion. Le détail des traitements est donné dans le tableau ci-dessous. La durée des expériences est de 12 jours. Malgré les quantités importantes administrées, nous n'avons constaté aucun symptôme toxique.

Sauf en ce qui concerne le dernier groupe de rats, l'administration de rhodizonate a diminué la fixation du ^{90}Sr sur le squelette qu'il s'agisse de mâles ou de femelles, de rats adultes ou de rats terminant leur croissance.

L'examen des éliminations urinaires après 24 h et 8 jours ne permet pas de conclure à une augmentation de celles-ci.

Nous ne confirmons pas les résultats obtenus par Lindenbaum et ses collaborateurs [5]. Ceci tient sans doute aux conditions expérimentales

différentes, administration du rhodizonate avant le strontium, administration intraveineuse de ce dernier. Cependant l'examen des courbes



Évolution de la radioactivité sanguine.

d'élimination montre une modification légère de la pente qui peut laisser présager une modification du métabolisme du strontium, mais il nous semble encore hasardeux de conclure positivement.

Animaux.				% de l'activité administrée retrouvé dans		
Nombre.	Age (mois).	Sexe.	Nature du traitement.	Squelette.	Urine 24 h.	Urine 8 jours.
5.....	10	♂	Témoins	12,5	3,5	4,5
5.....	10	♂	65 mg de rhodizonate per os	6,4	4,9	6,4
5.....	10	♂	65 mg de rhodizonate per os, puis 90 mg de rhodizonate en 5 injections intramusculaires réparties sur 4 jours	5,7	3,2	4,5
4.....	10	♂	120 mg de rhodizonate en 6 injections intrapéritonéales réparties sur 4 jours	9,4	1,51	2,46
5.....	9	♀	Témoins	12,5	4,5	8
4.....	9	♀	200 mg de rhodizonate per os en 3 fois le premier jour, puis 400 mg en 6 administrations per os réparties en 3 jours	6,4	1,5	3,3
5.....	5	♂	Témoins	12,5	0,9	2,5
4.....	5	♂	600 mg de rhodizonate per os en 10 administrations réparties sur 4 jours	4,1	0,5	3,7
5.....	5	♂	750 mg de rhodizonate per os en 10 administrations réparties sur 4 jours	9	1,7	3,5
5.....	5	♂	160 mg de rhodizonate en 8 injections intrapéritonéales réparties sur 5 jours	24	1	3,3

En conclusion, administré suffisamment tôt, le rhodizonate diminue de façon notable l'absorption digestive du strontium et accélère peut-être légèrement son élimination. Il en résulte de toute façon une diminution importante de sa fixation sur le squelette.

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) C. Duval, *Traité de microanalyse minérale*, Presses scientifiques internationales, Paris, 1954.

(2) H. V. Weiss et W. H. Shipman, *Anal. Chem.*, 29, n° 12, 1957, p. 1764-1766.

(3) G. Michon, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1789.

(4) M. J. Guilloux et G. Michon, *Étude de la cinétique de l'élimination du strontium chez le Rat*, Rapport C. E. A., n° 767, février 1958.

(5) A. Lindenbaum, M. W. Rosenthal et J. F. Fried, Semianual Report January-June 1957, Biological and Medical Research Division Argonne, National Laboratory, ANL 5732.

IMMUNOLOGIE. — *Sur la présence d'antitoxine staphylococcique et sur l'absence d'antistreptolysine d'origine naturelle dans les sérums de porcs.* Note de MM. **Rémy Richou**, **Claude Quinchon** et **Henry Richou**, transmise par M. Gaston Ramon.

Dans un Mémoire antérieur ([1]), nous avons rapporté les résultats que nous avions obtenus en recherchant, dans des sérums humains et animaux, la présence de l'antistreptolysine et de l'antitoxine staphylococcique d'origine naturelle.

Chez l'Homme, chez le Cheval, chez les Bovins et chez les Ovins, nous avons trouvé des taux relativement élevés d'antistreptolysine; chez la majorité des lapins, au contraire, le titre d'antistreptolysine demeure inférieur à 10 unités, résultats concordant dans l'ensemble avec ceux obtenus par divers auteurs ([2]). Pour tous ces sérums, nous avions constaté qu'il n'y avait aucun rapport entre le degré de l'immunité antistreptococcique et celui de l'immunité antistaphylococcique.

Afin de compléter ces premiers résultats, nous avons évalué comparativement l'antistreptolysine et l'antitoxine staphylococcique pouvant exister, en dehors de toute immunisation artificielle, dans les sérums sanguins de 24 porcs.

Pour le titrage de l'antitoxine staphylococcique, nous avons utilisé la méthode hémolytique ([3]) et pour celui de l'antistreptolysine une méthode calquée, à quelques détails près, sur la méthode précédente ([4]) :

1	sérum titrait	0,1	unité	d'antitoxine	staphylococcique;
1	sérum titrait	+ 0,2–0,5	unité	d'antitoxine	staphylococcique;
4	sérums titraient	+ 0,5– 1	unité	d'antitoxine	staphylococcique;
5	» »	+ 1– 3	unités	»	»
5	» »	+ 3– 5	»	»	»
2	» »	+ 5– 7	»	»	»
1	» »	+ 7–10	»	»	»
1	» »	+ 15–20	»	»	»
3	» »	+ 20–30	»	»	»
1	» »	+ 30	»	»	»

alors que tous avaient un titre d'antistreptolysine inférieur à 10 unités.

Ces résultats confirment ceux enregistrés par W. Köhler et H. Mochmann ([5]) qui ont constaté, dans tous les sérums de porcs par eux examinés, des taux d'antistreptolysine inférieurs à 22 unités.

Il semble donc que les porcs n'acquièrent que difficilement l'immunité antistreptococcique d'origine naturelle, alors qu'au contraire, ils s'immunisent parfaitement contre le staphylocoque ([6]), l'antitoxine staphylococcique atteignant dans leurs sérums des taux particulièrement élevés,

pouvant même dépasser 30 unités, titres exceptionnels chez l'Homme et chez les autres espèces animales.

Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus, d'une part chez le Lapin qui lui n'acquiert que difficilement l'immunité antistreptococcique et l'immunité antistaphylococcique et, d'autre part, chez le Cheval et les Bovidés qui peuvent recéler, à la fois, dans leurs sérums l'antitoxine staphylococcique et l'antistreptolysine à des taux relativement élevés.

Comme nous l'avons constaté à maintes reprises, avec G. Ramon (7), dès nos premières recherches sur l'immunité naturellement acquise, il n'y a aucun rapport entre le degré des différentes immunités antitoxiques (antistaphylococcique, antidiphtérique, antitétanique, anti-Preiz-Nocard) que l'homme ou l'animal peuvent acquérir en dehors de toute immunisation artificielle.

(1) R. Richou, Cl. Quinchon et H. Richou, *Revue d'Immunologie*, 22, 1958.

(2) *Voir*, à ce propos : F. Scheiffarth et E. W. Todd, *J. Path. a Bact.*, 39, 1939, p. 45; F. Scheiffarth, F. Legler et G. Berg, *Z. ges. exp. Med.*, 120, 1953, p. 558; C. V. Smythe et T. N. Harris, *J. Immunol.*, 38, 1940, p. 283; E. W. Todd, *J. Path. a Bact.*, 47, 1938, p. 423; H. S. Schultze, G. Schwick et H. Vasters, *Arztl. Wrchr.*, 9, 1954, p. 324.

(3) G. Ramon et R. Richou, *Revue d'Immunologie*, 14, 1950, p. 161.

(4) R. Richou et H. Richou, *Revue d'Immunologie*, 22, 1958, p. 146.

(5) W. Köhler et H. Mochmann, *Zentralblatt f. Bakteriologie Orig.*, 173, 1958, p. 58.

(6) G. Ramon, R. Richou et J. Descazeaux, *C. R. Soc. Biol.*, 119, 1935, p. 170; *Revue d'Immunologie*, 1, 1935, p. 401.

(7) G. Ramon, R. Richou et J. Descazeaux, *C. R. Soc. Biol.*, 119, 1935, p. 170; *Revue d'Immunologie*, 1, 1935, p. 401.

La séance est levée à 15 h 25 m.

L. B.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 19 janvier 1959.)

Note présentée le 12 janvier 1959, de MM. *Henri Heslot* et *Robert Ferrary*, Obtention expérimentale d'un autotétraploïde aberrant (*Triticum timonovum*) à partir de *Triticum timopheevi* Zhuk :

Page 452, dans le titre, *au lieu de* MM. Henri Heslot et Raymond Ferrary, *lire* MM. Henri Heslot et Robert Ferrary.